

特约稿件

Mg-10Al₂Nd 中间合金制备及晶粒细化效果研究

王 雷, 冯义成, 赵思聪, 郭二军, 陈彦宏, 王丽萍

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 采用光学显微镜(OM), 扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射分析(XRD)等试验方法研究了 Mg-10Al₂Nd 中间合金对 Mg-3Nd 合金的晶粒细化行为。研究表明: Mg-10Al₂Nd 中间合金由 α -Mg 基体和 Al₂Nd 颗粒组成, 添加 Mg-10Al₂Nd 中间合金可以细化 Mg-3Nd 合金, 并且随着中间合金含量增加细化效果增强, 添加 20% 的 Mg-10Al₂Nd 中间合金可使 Mg-3Nd 合金晶粒尺寸从 $1242 \pm 135 \mu\text{m}$ 细化至 $173 \pm 19 \mu\text{m}$ 。晶粒细化的机理是溶质效应与 Al₂Nd 的异质形核协同作用。

关键词: Mg-3Nd 合金; 晶粒细化; 显微组织; 异质形核

DOI: 10.15938/j.jhust.2019.05.002

中图分类号: TG146.2 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2019)05-0007-06

Effect of Mg-10Al₂Nd Master Alloy on the Grain Refinement of Mg-3Nd Alloy

WANG Lei, FENG Yi-cheng, ZHAO Si-cong, GUO Er-jun, CHEN Yan-hong, WANG Li-ping

(School of Electric and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In this study, the grain refinement behavior of Mg-10Al₂Nd master alloy to Mg-3Nd alloy was studied by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that Mg-10Al₂Nd master alloy is composed of α -Mg and particle Al₂Nd phases. The addition of Mg-10Al₂Nd master alloy can refine Mg-3Nd alloy, and the refining effect is enhanced as the content of Mg-10Al₂Nd increases. By adding 20% Mg-10Al₂Nd, the grain size of Mg-3Nd alloy was refined from $1242 \pm 135 \mu\text{m}$ to $173 \pm 19 \mu\text{m}$. The mechanism of grain refinement is the synergistic effect of solute effect and heterogeneous nucleation of Al₂Nd.

Keywords: Mg-3Nd alloy; grain refinement; microstructure; heterogeneous nucleation

0 引 言

镁合金是最轻的金属结构材料之一,在航空航天、汽车交通、电子通讯等领域具有重要应用^[1]。相比于传统的 AZ 系(Mg-Al-Zn 系)、AM 系(Mg-Al-Mn 系)商用镁合金, Mg-RE(稀土元素)系合金具有高的室温强度和高温抗蠕变性能^[2,3],但大量的 RE

添加导致合金成本急剧增加,难以大规模工业应用,相比之下 RE 含量较低的 Mg-Nd 系合金,由于相对较低的成本而备受青睐,如 ZM6(Mg-3Nd-0.2Zn-Zr)合金已获得工业应用^[4]。

众所周知,细化晶粒可显著提高和改善镁合金力学性能。工业生产中 Mg-RE 合金通过添加 Mg-Zr 中间合金进行晶粒细化^[5],但 Zr 细化存在成本高和利用低的缺点。为了开发新的 Mg-RE 合金晶粒细

收稿日期: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51804090); 黑龙江省自然科学基金(E2018045)。

作者简介: 王 雷(1987—),男,博士研究生;

赵思聪(1986—),男,博士,讲师。

通信作者: 冯义成(1978—),男,博士,教授, E-mail: fyc7806067@163.com.

化方法,广大科技工作者展开了大量研究^[6-8],其中 Qiu 等^[9]研究发现添加 Al 能够细化 Mg-Y 合金,并揭示了 Al 细化的机理是 Al 与 Y 反应原位生产的 Al_2Y 颗粒可以作为镁的形核颗粒。随后的大量研究证实^[10-14],添加 Al 能够细化大部分 Mg-RE (Gd、Y、Sm、Nd、Ce) 合金,其细化效果可与 Zr 细化相媲美。虽然添加 Al 能够细化 Mg-RE 合金,但细化效果受 RE 种类和含量影响,使得 Al 细化不具有普遍应用性。加入细化剂能够直接将形核质点引入到熔体当中,其细化效果不受合金成分影响^[15],因此能否开发一种含有 Al_2RE 的中间合金细化剂,以外加的方式引入形核颗粒,对于这一细化方式的推广具有重要意义,但遗憾的是相关的研究并未得到重视。为此本文设计制备了一种含有 Al_2Nd 颗粒的 Mg-10 Al_2Nd 中间合金细化剂,研究了细化剂对 Mg-3Nd 合金的细化效果,研究结果有望为开发镁合金晶粒细化剂提供参考。

1 试验材料与试验方法

制备 Mg-10 Al_2Nd 中间合金(本文所述合金成分均为质量分数,%)的原材料包括:纯 Mg 锭($\geq 99.9\%$),Mg-30Nd 中间合金,纯 Al 锭($\geq 99.9\%$)。熔炼在井式电阻炉中进行,首先在 720℃ 下融化纯 Mg 锭,随后添加 Mg-30Nd 中间合金和纯 Al,熔体经搅拌后在 750℃ 保温 30 min,浇注到型腔尺寸为 $\Phi 60\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 的金属模具中得到中间合金锭。中间合金锭在 450℃ 保温 10 h 后进行热挤压,挤压温度 420℃,挤压比 9,得到 Mg-10 Al_2Nd 中间合金,使用 ICP-6300 型光谱仪测定中间合金化学成分,其实际化学成分为 Mg-7.11% Nd-6.17% Al。

将 Mg-10 Al_2Nd 中间合金用于 Mg-3Nd 合金的细化处理,Mg-10 Al_2Nd 中间合金加入量分别为:0% (NA30)、2.5% (NA3025)、5% (NA305)、10% (NA310)、15% (NA315) 和 20% (NA320) (Al_2Nd 的添加量分别为:0%、0.25%、0.5%、1%、1.5% 和 2%)。Mg-3Nd 合金由纯 Mg 锭和 Mg-30Nd 中间合金熔炼而成,在 750℃ 时加入 Mg-10 Al_2Nd 中间合金保温 10 min 后搅拌熔体 2 min,之后在 750℃ 保温 10 min,浇注到型腔尺寸为 $\Phi 20\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 的金属模具中,模具预热温度为 200℃。

金相试样经抛磨和抛光后,使用腐蚀剂(配比:10 g 苦味酸 + 120 mL 蒸馏水 + 15 mL 乙酸 + 120 mL 乙醇)侵蚀,使用 XD30M 型光学显微镜在偏光

模式下观察显微组织,通过线性截距法测量平均晶粒尺寸。使用 Quanta 200 型扫描电子显微镜进行第二相微观形貌分析,并利用扫描电镜附带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析,采用计点法测量 Al_2Nd 颗粒的数量密度。使用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶,扫描速度 20/min,扫描角度 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

2 试验结果与分析

2.1 Mg-10 Al_2Nd 中间合金组织

图 1 为 Mg-10 Al_2Nd 中间合金的 XRD 谱,由图 1 可以看出,中间合金由 α -Mg 和 Al_2Nd 两相组成。图 2 为 Mg-10 Al_2Nd 中间合金 SEM 照片,由图 2(a) 可以看出,中间合金基体中分布着大量的颗粒相,颗粒相的数量密度为 $3.285 \times 10^3\text{ pcs/mm}^2$,EDS 分析表明这些颗粒相中同时含有 Al 和 Nd 两种元素(如图 2(b) 所示),结合 XRD 结果,可以确定这些颗粒相为 Al_2Nd 相。图 3 为 Mg-10 Al_2Nd 中间合金中 Al_2Nd 颗粒的尺寸分布,可以看出 Al_2Nd 颗粒尺寸分布在 1 ~ 26 μm 之间,其中大部分颗粒尺寸在 3 ~ 12 μm 之间(约 87%), Al_2Nd 颗粒平均尺寸为 8.23 μm 。

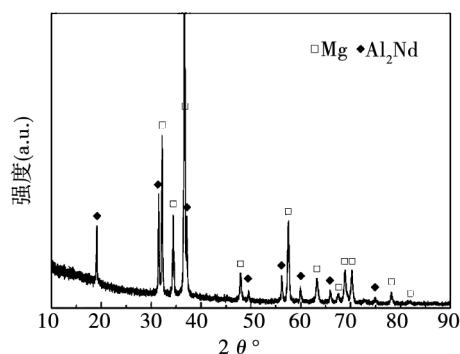


图 1 Mg-10 Al_2Nd 中间合金 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Mg-10 Al_2Nd master alloy

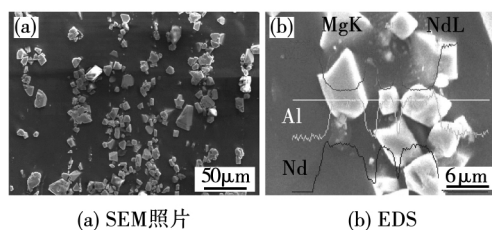


图 2 Mg-10 Al_2Nd 中间合金 SEM 照片和 EDS 结果

Fig. 2 SEM image of Mg-10 Al_2Nd master alloy and EDS analysis

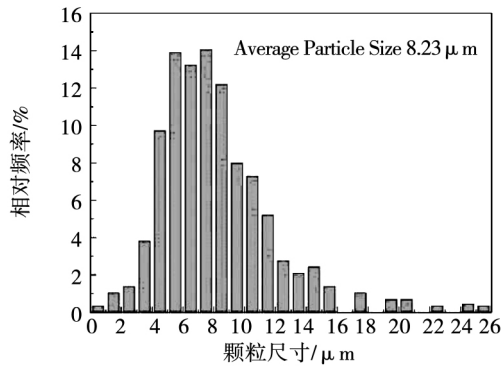


图3 Mg-10Al₂Nd 中间合金中 Al₂Nd 颗粒的尺寸分布

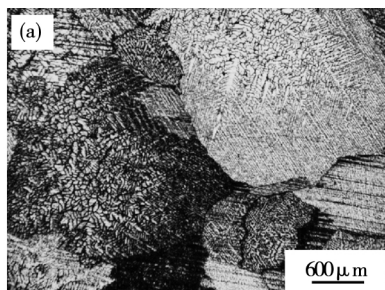
Fig. 3 The grain size distribution of Al₂Nd particles in the Mg-10Al₂Nd master alloy

经测试 Mg-10Al₂Nd 中间合金中 Nd 和 Al 的实际含量分别为 7.11% 和 6.20%，按照所有的 Nd 完全生成 Al₂Nd 计算，7.11% 的 Nd 可以消耗 2.67% 的 Al，中间合金中 Al₂Nd 的质量分数为 9.78%，同时剩余 3.50% 的 Al，因此 Mg-10Al₂Nd 中间合金中 Al₂Nd 的质量分数约为 10%，同时该合金中固溶有 3.5% 的 Al 元素。

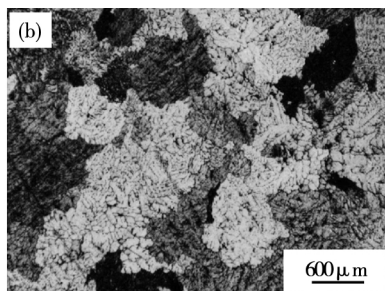
2.2 Mg-10Al₂Nd 中间合金对 Mg-3Nd 合金组织影响

图 4 为不同 Mg-10Al₂Nd 中间合金加入量的 Mg-3Nd 合金的 OM 照片，图 5 为合金平均晶粒尺寸随 Mg-10Al₂Nd 中间合金加入量变化的曲线图。

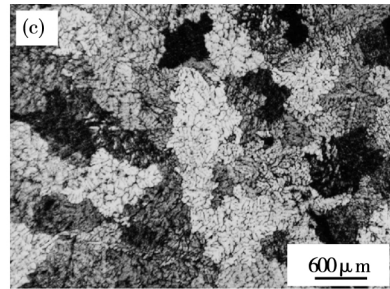
由图 4(a) 可以看出，未添加中间合金的 NA30 合金晶粒较为粗大，平均晶粒尺寸为 $1242 \pm 135 \mu\text{m}$ 。添加 2.5% 中间合金的 NA3025 合金晶粒尺寸显著减小，平均晶粒尺寸减小至 $422 \pm 65 \mu\text{m}$ ，进



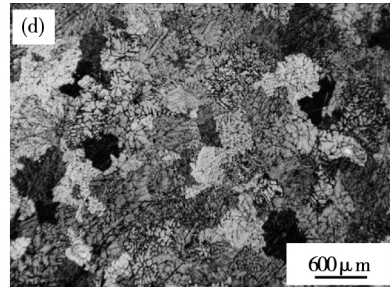
(a) 0%



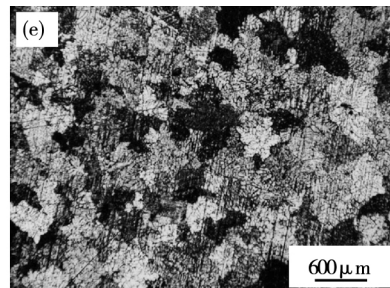
(b) 2.5%



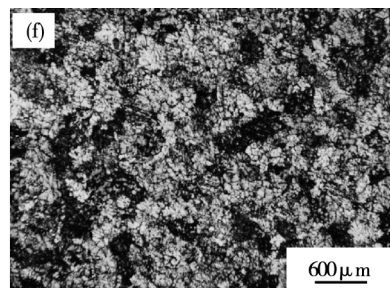
(c) 5%



(d) 10%



(e) 15%



(f) 20%

图4 不同 Mg-10Al₂Nd 中间合金添加量的 Mg-3Nd 合金光学显微组织

Fig. 4 Optical microstructures of Mg-3Nd alloys refined by addition of Mg-10Al₂Nd master alloy

一步提高中间合金添加量，合金晶粒继续减小，添加 20% 中间合金的 NA320 合金晶粒最小，平均晶粒尺寸为 $173 \pm 19 \mu\text{m}$ ，与 NA30 合金相比晶粒尺寸减小了 86%。可见添加 Mg-10Al₂Nd 中间合金能够细化 Mg-3Nd 合金。

图 6 为不同 Mg-10Al₂Nd 中间合金加入量的 Mg-3Nd 合金的 XRD 谱，由图可以看出，NA30 合金由 α -Mg 和 Mg₁₂Nd 两相组成，添加 Mg-10Al₂Nd 中

间合金后合金中出现两组新的衍射峰,可以分别标定为 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 和 Al_2Nd 。

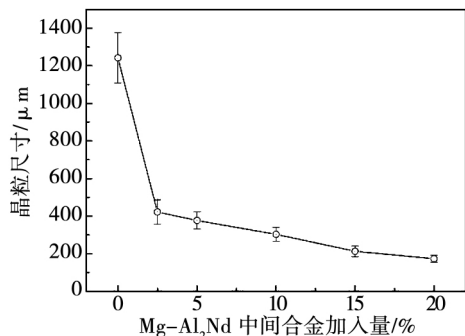


图5 不同 $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ 中间合金添加量的 Mg-3Nd 合金晶粒尺寸

Fig. 5 Grain size of Mg-3Nd alloys with addition of the $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ master alloy

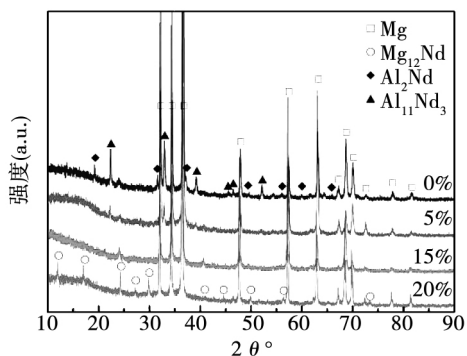
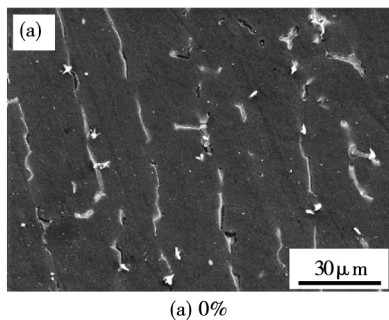


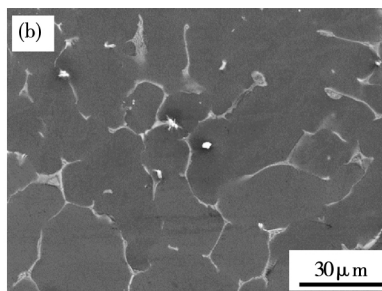
图6 不同 $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ 中间合金添加量的 Mg-3Nd 合金 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of Mg-3Nd alloys refined by addition of $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ master alloy

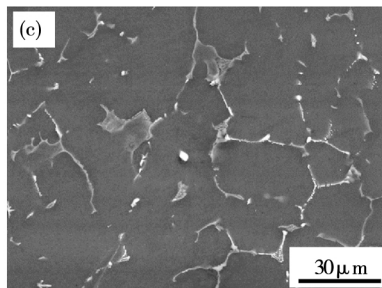
图7 为不同 $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ 中间合金含量的 Mg-3Nd 合金的 SEM 照片,由图可以看出,未添加中间合金的 NA30 合金中只有一种分布于枝晶间的第二相,添加 $\text{Mg-Al}_2\text{Nd}$ 中间合金后,合金中出现了两种形貌的第二相,一种呈针状主要分布在晶界处,一种呈颗粒状主要分布于晶粒内部,并且随着 $\text{Mg-Al}_2\text{Nd}$ 中间合金添加量增加,针状相和颗粒相数量均增多 (如图7(b) - (f) 所示)。



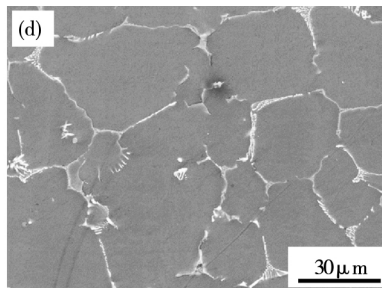
(a) 0%



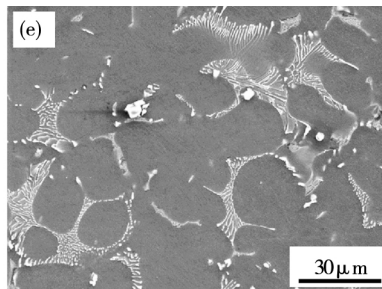
(b) 2.5%



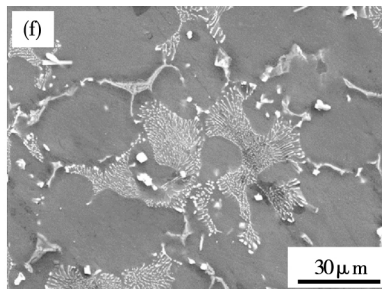
(c) 5%



(d) 10%



(e) 15%



(f) 20%

图7 不同 $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ 中间合金添加量的 Mg-3Nd 合金 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of Mg-3Nd alloys refined by addition of $\text{Mg-10Al}_2\text{Nd}$ master alloy

图8为NA320合金的SEM照片及其EDS分析结果,由图8a)可以看出NA320中具有3种典型的第二相,分别为颗粒状的“A”相、针状的“B”相和网状的“C”相,能谱分析表明“A”相和“B”相中都含有Mg、Al、Nd元素,其中Al与Nd的原子比分别接近2:1和11:3,“C”相中只含有Mg和Nd元素,结合EDS和XRD结果可以确定,NA320合金中颗粒状“A”相为Al₂Nd,针状“B”相为Al₁₁Nd₃,网状“C”相为Mg₁₂Nd。

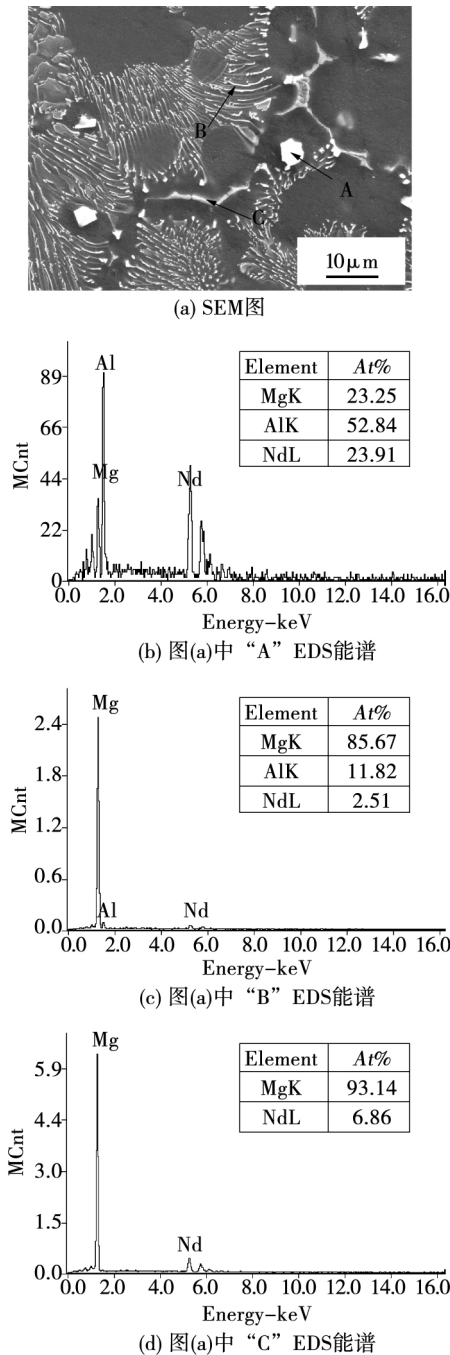


图8 NA320合金SEM照片及EDS分析
Fig.8 EDS analysis of NA320 alloy

3 讨 论

基于以上研究可知,添加Mg-10Al₂Nd中间合金可以显著细化Mg-3Nd合金,中间合金添加量达到20%的NA320合金细化效果最佳,下面以NA320合金为例,讨论添加晶粒细化的原因。如之前所述Mg-10Al₂Nd中间合金中,除了含有10%的Al₂Nd颗粒以外还含有3.5%的Al元素,在Mg-3Nd合金中添加20%的Mg-10Al₂Nd中间合金,相当于同时添加了2%的Al₂Nd颗粒和0.7%的Al元素。首先,Al₂Nd相与 α -Mg之间的界面能为0.058 J/m²^[8],小于2%,处于完全润湿状态,Al₂Nd可以充当 α -Mg的异质形核质点^[3,14],添加Mg-Al₂Nd中间合金后组织中存在Al₂Nd颗粒(如图7(f)所示),这说明中间合金中Al₂Nd颗粒没有溶解,这些未溶解的Al₂Nd颗粒可以作为形核质点细化晶粒。其次,添加溶质元素Al能够增加成分过冷的程度^[17-18],限制晶粒长大,细化组织,因此添加Al也能细化Mg-3Nd合金组织。本文制备了一种Mg-3Nd-0.7Al合金,用于对比研究Al₂Nd和Al元素的细化作用,图9为Mg-3Nd-0.7Al合金的OM照片,其晶粒尺寸为901 ± 85 μ m,略小于NA30合金(1242 ± 135 μ m),远远大于NA320合金(173 ± 19 μ m),因此,NA320合金中Al₂Nd颗粒的异质形核作用是合金得到细化的主要原因。

据文[16]报道,在Mg-3Nd合金中添加3%的Al元素后,原位生成的Al₂Nd形核颗粒能够将合金晶粒尺寸由1 247 μ m减小到48 μ m,细化效率为96%,而本试验中外加2%的Al₂Nd颗粒可将Mg-3Nd合金晶粒尺寸由1 242 μ m减小到173 μ m,细化效率为86%。可见外加Al₂Nd颗粒的细化效率低于原位生成的。存在异质形核质点的合金中,形核质点数量密度是决定细化效率的关键因素,NA320合金中可能充当形核质点的Al₂Nd颗粒的数量密度为153 pcs/mm²(位于晶粒内部的),而在Mg-3Nd-3Al合金^[14]中原位生成的Al₂Nd颗粒的数量密度为371 pcs/mm²,外加的形核颗粒数量密度远低于原位生成的,这是细化效率较低的主要原因。

按照所有外加Al₂Nd颗粒都可充当形核质点计算,NA320合金中Al₂Nd颗粒的数量密度能够达到 1.057×10^3 pcs/mm²,而实际Al₂Nd颗粒的数量密度为153 pcs/mm²,仅为所加总数的14.5%,也就是

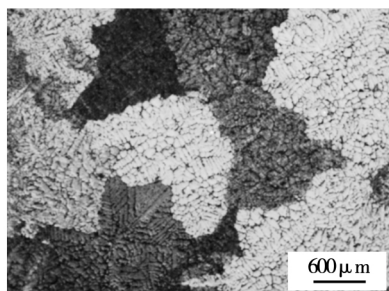


图9 Mg-3Nd-0.7Al合金光学显微照片

Fig. 9 Optical microstructure of Mg-3Nd-0.7Al alloy

说,在NA320合金中引入的 Al_2Nd 颗粒中只有14.5%充当了形核质点,其余85.5%均是无效的。导致这一现象的原因是多方面的,首先, Al_2Nd 自身的密度较大(5.14 g/cm^3)^[8],远大于Mg的密度(1.74 g/cm^3),因此熔炼过程中易发生沉降;其次,中间合金中较大尺寸的 Al_2Nd 颗粒和存在偏聚的 Al_2Nd 颗粒由于自身重量较大,更容易在熔炼过程中发生沉降;再次,熔炼过程中的保温和搅拌工艺也会对熔体中 Al_2Nd 颗粒的分布产生影响,影响细化效率,因此,如何获得 Al_2Nd 颗粒尺寸适中、均匀分布的中间合金和优化熔炼工艺,以减少形核颗粒的沉降,是提高外加 Al_2Nd 形核颗粒细化效率的关键。

4 结 论

1) Mg-10 Al_2Nd 中间合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 和颗粒状 Al_2Nd 相组成,颗粒状 Al_2Nd 相数量密度为 $3.285 \times 10^3\text{ pcs/mm}^2$,尺寸分布在 $1 \sim 26\text{ }\mu\text{m}$ 之间,平均颗粒尺寸为 $8.23\text{ }\mu\text{m}$;

2) 添加Mg-10 Al_2Nd 中间合金可以细化Mg-3Nd合金,随着中间合金含量增加Mg-3Nd合金晶粒尺寸减小,中间合金质量分数为20%时细化效果最佳,平均晶粒尺寸为 $173 \pm 19\text{ }\mu\text{m}$;

3) 晶粒细化的原因是 Al_2Nd 颗粒异质形核与溶质效应协同作用。其中 Al_2Nd 颗粒异质形核是晶粒细化的主要因素。

参 考 文 献:

- [1] 王凯锋,冯义成,张靖,等. 等温处理对Mg-3Al-2Ca-2Nd组织和性能的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2018, 23(1): 35.
- [2] 张艳平,陶健全,李晓松,等. Mg-Y-Nd-Zr-Zn铸造镁合金组织与性能研究[J]. 精密成形工程, 2016, 7(4): 83.

- [3] LIU H H, NING Z L, YI J Y, et al. Effect of Dy Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-4Y-3Nd-0.4Zr Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4): 797.
- [4] 胡兴业,刘洪汇,张永. 数值模拟结合实验验证客服铸件疏松缺陷[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2016, 21(3): 87.
- [5] 孙明,吴国华,戴吉春,等. Zr在镁合金中晶粒细化行为研究进展[J]. 铸造, 2010, 59(3): 255.
- [6] CHENG P, ZHAO Y, LU R, et al. Effect of Ti Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Mg-Gd-Y-Zn Alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 708: 482.
- [7] FU H M, QIU D, ZHANG M X, et al. The Development of a New Grain Refiner for Magnesium alloys Using the Edge-to-edge Model[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 456: 390.
- [8] 袁付庆,张静,方超. 稀土元素对镁合金晶粒细化的研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 30.
- [9] QIU D, ZHANG M X. The Nucleation Crystallography and Wettability of Mg Grains on Active Al_2Y Inoculants in an Mg-10wt% Y Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586: 39.
- [10] DAI J, EASTON M, ZHU S, et al. Grain Refinement of Mg-10Gd Alloy by Al Additions[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(21): 2790.
- [11] YIN H, LIU Z, LIU X, et al. Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-4Y Alloys[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(18): 1.
- [12] WANG C, DAI J, LIU W, et al. Effect of Al Additions on Grain Refinement and Mechanical Properties of Mg-Sm Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 172.
- [13] LIU D, SONG J, JIANG B, et al. Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of As-cast Mg-5Nd Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 737: 263.
- [14] JIANG Z, JIANG B, ZENG Y, et al. Role of Al Modification on the Microstructure and Mechanical Properties of As-cast Mg-6Ce Alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 645(1): 57.
- [15] 韩延峰,张瀚龙,徐钧,等. 基于Al-Ti-B细化剂的铝合金异质形核机制研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(8): 74.
- [16] WANG L, FENG Y, WANG L, et al. Effect of Al on Grain Refinement and Mechanical Properties of Mg-3Nd Casting Alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(5): 2099.
- [17] LEE Y, DAHLE A K, STJOHN D H. The Role of Solute in Grain Refinement of Magnesium[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(11): 2895.
- [18] WANG F, LIU Z, QIU D, et al. Revisiting the Role of Peritectics in Grain Refinement of Al Alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 360.

(编辑: 温泽宇)