DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.07.004

Ca 和 Sm 复合微合金化对 AZ31 合金组织和力学性能的影响

郭春榕[1],付　丽[1],乐启炽[2],贾　征[1],路　林[1]

(1. 沈阳大学 机械工程学院,辽宁 沈阳 110044;2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819)

摘　要:以 AZ31 合金为基础,通过加入碱土元素 Ca(0.3%)和轻稀土元素 Sm(0.3%),分析了铸态和挤压态合金的显微组织,并测试了其室温和高温拉伸力学性能。利用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察合金组织;采用 X 射线衍射仪(XRD)进行相组成分析。结果表明,AZ31-0.3Ca-0.3Sm 合金铸态组织主要由 α-Mg 基体、不连续网状 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相、新相 $Al_{11}Sm_3$ 及少量 Al_2Ca 相组成;挤压态晶粒尺寸明显细化且分布不均,动态再结晶的平均晶粒尺寸为 9.5 μm;挤压后的室温屈服强度 $R_{p0.2}$□ 为 180 MPa,极限抗拉强度 R_m 为 261 MPa,伸长率 A 为 18.0%,150 ℃时的屈服强度 $R_{p0.2}$ 为 125 MPa,极限抗拉强度 R_m 为 148 MPa,伸长率 A 为 52.2%。

关键词:镁合金;Sm;Ca;显微组织;力学性能

中图分类号:TG146.2; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)07-0570-05

Effect of Ca and Sm Combined Microalloying on Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Alloy

GUO Chunrong[1], FU Li[1], LE Qichi[2], JIA Zheng[1], LU Lin[1]

(1. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Lab of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Based on AZ31 alloy, the microstructure of as-cast and extruded alloy was analyzed by adding Ca (0.3%) and Sm (0.3%), and the tensile mechanical properties of AZ31 alloy were tested at room temperature and high temperature. The microstructure of the alloy was observed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The phase composition was analyzed by X-ray diffractometer (XRD). The results show that the microstructure of as-cast AZ31-0.3Ca-0.3Sm alloy is mainly composed of -Mg matrix, discontinuous β-$Mg_{17}Al_{12}$ phase, new phase $Al_{11}Sm_3$ and a small amount of Al_2Ca phase. In the extruded state, the grain size is refined and unevenly distributed, and the average grain size of dynamic recrystallization is 9.5 μm. After extrusion, the yield strength $R_{p0.2}$ at room temperature is 180 MPa, the ultimate tensile strength R_m is 261 MPa, and the elongation A is 18.0%. At 150 ℃, the yield strength $R_{p0.2}$ is 125 MPa, the ultimate tensile strength R_m is 148 MPa, and the elongation A is 52.2%.

Key words: magnesium alloy; Sm; Ca; microstructure; mechanical properties

镁合金是本世纪最轻的金属结构材料,在汽车、3C、航空航天等领域得到广泛的应用[1-3]。AZ 系镁合金拥有很高的比强度和比刚度,还具备优良的加工性能[4-5]。目前,AZ31 合金是工业上应用最多的变形镁合金,但其室温绝对强度不高,塑性与耐热性差,导致应用范围受到限制。国内外多采用稀土合金化方法对其进行改性,通过固溶或析出的方式影响合金的组织与性能。目前,镁合金中复合添加重稀土 Gd、Y 等元素来强化镁合金性能研究比较丰富[6-8]。而寻找作用效果好、成本低和现阶段利用率较低的轻稀土元素进行合金化,对开发新型低成本高质量镁合金具有重要意义。碱土元素 Ca 是镁合金中公认的既便宜又可细化晶粒的合金元素[9-10]。本课题组先前研究结果已表明,通过添加微量的轻稀土 Sm 元素,AZ31 的组织和性能较好。本文作者研究了复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)后对 AZ31 镁合金组织和力学性能的影响。

收稿日期:2021-04-18

基金项目:中国博士后基金项目(2020M680978),东北大学 EPM 实验室开放课题(NEU-EPM-018),辽宁省自然基金(2020-BS-260)

作者简介:郭春榕(1997—),广西桂平人,硕士生.研究方向:新型镁合金开发.电话:17824245422,Email:1879143968@qq.com

通讯作者:付　丽(1988—),女,河北保定人,博士,讲师.研究方向:新型镁合金开发.电话:024-62268134,Emai:fuli@syu.edu.cn

1 实验材料及方法

实验材料选用纯镁、纯铝、纯锌、Mg-30%Ca 中间合金、Mg-30%Sm 中间合金及无水 $MnCl_2$。熔炼合金前，实验材料和器材都需要进行干燥处理。实验配制的合金化学成分如表 1 所示。首先，将称量好的纯镁放入坩埚中，再将坩埚放入电阻炉内，升温至 700 ℃；待纯镁完全熔化后依次加入纯铝和纯锌，搅拌 1 min，保温 5 min。将炉体温度上升为 735 ℃，测得熔体温度为 730 ℃后，扒渣。加入 Mg-30%Sm 中间合金并撒上 5 号熔剂保温 20 min。待熔体温度下降至 700 ℃，加入无水 $MnCl_2$ 和 5 号熔剂进行精炼，搅拌 2 min 并保温 10 min。测得 700 ℃时浇入到预热至 250 ℃的圆柱形模具中，得到镁合金铸锭。浇注时通入 CO_2 和 SF_6 的混合气体（CO_2:SF_6 = 100:1，体积比），以达到隔绝空气和防止熔体被氧化的目的。

表1 试验合金的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of the alloy investigated

合金	Al	Zn	Mn	Ca	Sm	Mg
AZ31	3.4	0.8	0.2	-	-	余量
AZ31-0.3Ca-0.3Sm	3.2	0.9	0.2	0.3	0.3	余量

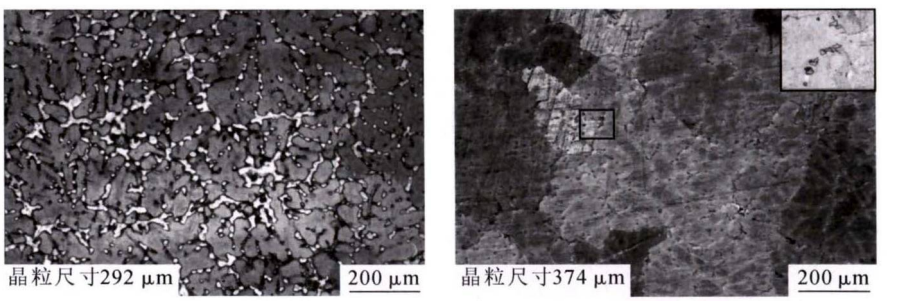
试样经打磨和精抛后，再进行腐蚀处理获得显微组织观察试样。腐蚀剂采用（10 mL H_2O+4.2 g 苦味酸+10 mL CH_3COOH+70 mL C_2H_5OH）的混合液。利用 Olympus 光学显微镜观察合金铸态和挤压态的组织与晶粒状态；利用卡尔蔡司扫描电子显微镜（SEM）观察合金组织、尺寸及分布状态；利用 Pert Pro MPD 衍射仪（型号为 PW3040/60，辐射源为 Cu（Kα）靶）对合金试样进行 XRD 分析，观察第二相的种类。采用 300 吨油压机进行反向挤压棒材，挤压温度为 350 ℃，挤压速度为 1.4~1.9 m/min，挤压比为 17.8:1.0。利用岛津 AG-X（100 kN）电子万能实验机进行室温和 150 ℃拉伸试验，拉伸速率为 1 mm/min。

2 实验结果及分析

2.1 实验合金铸态显微组织

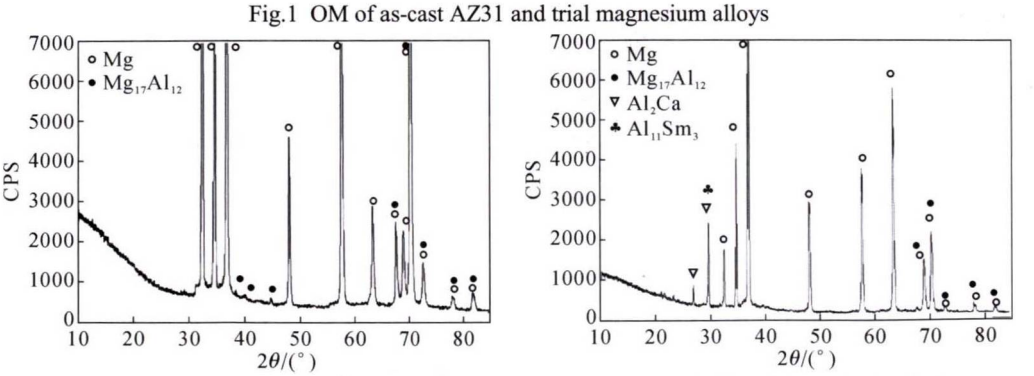
图 1 为 AZ31 合金与实验合金的铸态显微组织金相。经测试得到铸态合金的晶粒尺寸大小，AZ31 合金的晶粒尺寸为 292 μm，复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)后，实验合金（AZ31-0.3Ca-0.3Sm）晶粒尺寸为 374 μm。从图中可知，AZ31 合金和实验合金均表现为枝晶组织，AZ31 合金由 α-Mg 基体和沿晶界分布不连续网状的 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相组成。与 AZ31 合金相比，实验合金粗大不连续网状 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相明显减少，晶界处有新相析出，如图 1(b)放大后所示。

为了确定复合添加 Ca、Sm 元素后实验合金中是否有新相生成，分别对 AZ31 合金和实验合金进行 XRD 分析，结果如图 2 所示。由图可知，两者中都含有 α-Mg 基体和 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相，而实验合金中还



(a)AZ31合金　　(b)AZ31-0.3Ca-0.3Sm合金

图 1 AZ31 与实验合金的铸态显微组织金相
Fig.1 OM of as-cast AZ31 and trial magnesium alloys



(a)AZ31合金　　(b)AZ31-0.3Ca-0.3Sm合金

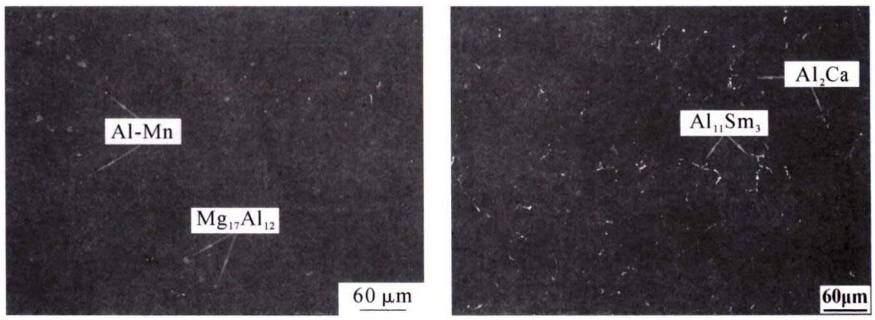
图 2 实验合金铸态组织的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of as-cast trial magnesium alloys

存在 Al_2Ca 相和 $Al_{11}Sm_3$ 相的特征峰。说明在 AZ31 合金中微量添加 Ca 和 Sm 元素后，分别形成了新相 Al_2Ca 和 $Al_{11}Sm_3$。这与徐景等[11]的研究结果基本一致，在 AZ31 合金中单独加入 Ca 和 Sm 元素时，也分别检测到了新的 Al_2Ca 和 $Al_{11}Sm_3$ 相。另外，实验合金中 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相的特征峰强相对减弱，说明在 AZ31 合金中复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)元素可抑制 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相的析出。

AZ31 合金与实验合金铸态组织 SEM 形貌如图 3。由图 3 可知，AZ31 合金除存在 α-Mg 基体和 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相外，还存在少量 Al-Mn 相，然而，由于其数量不足，特征峰并未出现在图 2 所示的 XRD 图谱中。实验合金中存在大量白色新相，多沿晶界或在晶界附近分布，将其放大后的照片如图 4(a)所示，可见，这些新相呈两种形态分布：一种是条状或棒状的灰色相，另一种是不规则条状的亮白色相。根据各相的 EDS 分析结果可知，灰色新相主要由 Mg、Al 和 Ca 元素组成，其中，Al:Ca 原子分数比为 50.3:16.3，大于 2:1，结合 XRD 图谱分析结果，认为该相是 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相与 Al_2Ca 相的混合物；白色不规则新相主要由 Mg、Al、Sm 及少量的 Mn 元素组成，其中，Al:Sm 的原子分数接近 11:3，见图 4(b)和 4(c)，结合 XRD 图谱分析结果，认为该相是 $Al_{11}Sm_3$ 相。根据金属元素电负性原理[12]，金属元素之间电负性差越大越容易形成金属间化合物，本文中 Mg、Al、Ca 和 Sm 元素的电负性值分别为 1.31、1.61、1.0 和 1.13。因此，Ca 原子将优先与 Al 原子结合形成 Al_2Ca 相，且 Sm 原子优先与 Al 原子结合形成 $Al_{11}Sm_3$ 相。

2.2 实验合金挤压态显微组织

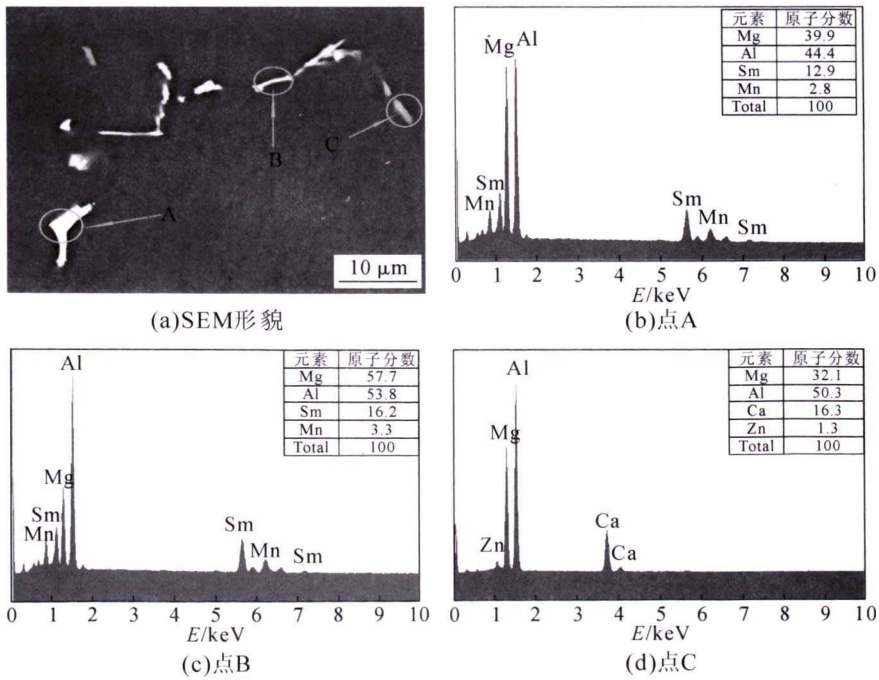
AZ31 合金与实验合金挤压组织金相如图 5 所示。统计后发现，与 AZ31 合金对比，实验合金挤压后的晶粒尺寸明显细化。其中，AZ31 合金挤压组织的平均晶粒为 17 μm，实验合金挤压组织平均晶粒



(a)AZ31合金　(b)AZ31-0.3Ca-0.3Sm合金

图 3 AZ31 与实验合金铸态组织的 SEM 形貌照片

Fig.3 SEM images of as-cast AZ31 and experimental magnesium alloys



元素	原子分数
Mg	39.9
Al	44.4
Sm	12.9
Mn	2.8
Total	100

(a)SEM形貌　(b)点A

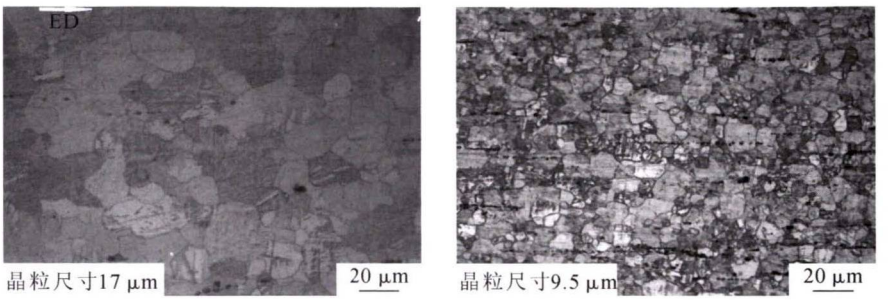
元素	原子分数
Mg	57.7
Al	53.8
Sm	16.2
Mn	3.3
Total	100

元素	原子分数
Mg	32.1
Al	50.3
Ca	16.3
Zn	1.3
Total	100

(c)点B　(d)点C

图 4 实验合金铸态组织中析出相的 EDS 分析结果

Fig.4 EDS analysis results of the precipitated phases in the as-cast structure of the experimental alloy



(a)AZ31合金　　(b)AZ31-0.3Ca-0.3Sm合金

图 5 AZ31 与实验合金挤压组织的金相

Fig.5 Metallographs of extruded structures of AZ31 and the experimental magnesium alloy

为 9.5 μm。然而，实验合金的晶粒尺寸呈不均匀分布，且合金中存在少部分未发生动态再结晶的组织。分别对 AZ31 合金和实验合金进行 SEM 分析，结果如图 6 所示。在外加应力作用下，合金中第二相均发生破碎，并呈流线型分布。灰色 Al_2Ca 颗粒相破碎后直径尺寸为 1~3 μm，少部分沿晶界发生偏聚约为5~ 10 μm，白色 $Al_{11}Sm_3$ 颗粒相直径尺寸约为 2~5 μm。在镁合金中加入 Sm 元素，使晶界和相界的扩散渗透性减小，相界的凝聚作用减慢，且 Sm 与 Al 金属元素析出的高熔点 $Al_{11}Sm_3$ 相，阻碍晶粒长大，细化合金晶粒，并能钉扎晶界，阻碍位错运动，进而可能会影响合金的力学性能[13]。

2.3　微合金化对 AZ31 合金室温拉伸力学性能

室温下分别对 AZ31 合金与实验合金进行拉伸测试，结果见表 2。AZ31 挤压态合金的室温屈服强度 $R_{P0.2}$ 为 140 MPa，极限抗拉强度 R_m 为 227 MPa，伸长率 A 为 18.2 %。复合添加 Ca（0.3%）和 Sm（0.3%）元素后合金的屈服强度 $R_{P0.2}$ 和极限抗拉强度 R_m 分别达到 180 MPa 和 261 MPa，伸长率 A 为 18.0%。可见，复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)元素可显著提高 AZ31 合金的室温绝对强度。根据 Hall-Petch 公式，合金屈服强度 σ_y 与晶粒平均直径 d 函数关系式为：

$$\sigma_y=\sigma_0+Kd^{-1/2} \tag{2-1}$$

式中，σ_0 为与材料相关的常数，K 为表征晶界对材料屈服强度影响程度参数。可见，晶粒细化可提高合金的力学性能。本文中复合添加 Ca（0.3%）和 Sm(0.3%)元素后，合金晶粒得到明显细化，晶界增多，而晶界对位错运动有阻碍作用，致使合金强度提高。另外，$Al_{11}Sm_3$ 相在镁合金中呈不规则条状分布在晶界周围，可以钉扎晶界，阻碍位错运动，从而提高镁合金的强度。综上，在 AZ31 镁合金中复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)元素后，其室温强度显著提高的重要因素为晶粒大小变化和第二相强化。由表 2 还可见，在 AZ31 合金中复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%) 元素对室温伸长率的影响结果较小，这主要是由于合金挤压组织中晶粒尺寸分布不均导致，且 $Al_{11}Sm_3$ 相在挤压变形后发生偏聚而使基体易被割裂。

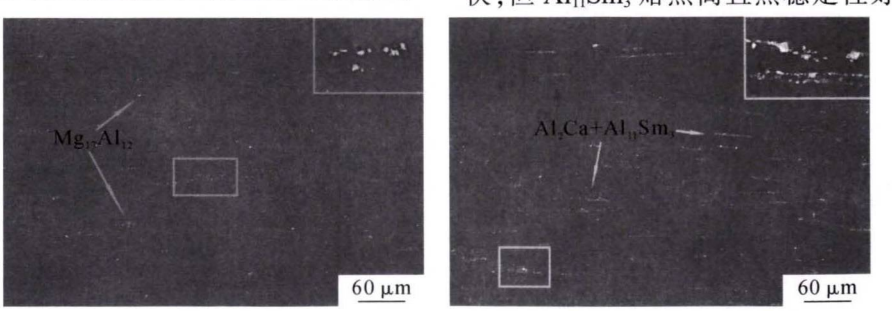
表2　AZ31与实验合金在室温下的拉伸力学性能

Tab.2 Tensile mechanical properties of AZ31 and experimental alloy at room temperature

合金	$R_{P0.2}$/MPa	R_m/MPa	A(%)
AZ31	140	227	18.2
AZ31-0.3Ca-0.3Sm	180	261	18.0

2.4　微合金化对 AZ31 合金 150 ℃拉伸力学性能

150 ℃下分别对 AZ31 合金与实验合金进行拉伸测试，结果见表 3。与室温力学性能相比，合金在 150 ℃下的强度均明显降低，金属塑性均提高。其中，AZ31 合金的屈服强度为 110 MPa，实验合金的屈服强度为 125 MPa。一般认为，高温下位错运动加快，但 $Al_{11}Sm_3$ 熔点高且热稳定性好，在高温下可继



(a)AZ31合金　　(b)AZ31-0.3Ca-0.3Sm合金

图 6 AZ31 与实验合金挤压组织的 SEM 形貌照片

Fig.6 SEM images of extruded structures of AZ31 and the experimental magnesium alloy

表 3 AZ31 与实验合金挤压态在 150 ℃下的拉伸力学性能
Tab.3 Tensile mechanical properties of AZ31 and experimental alloy in the extruded state at 150 ℃

合金	$R_{p0.2}$/MPa	R_m/MPa	A(%)
AZ31	110	145	58.6
AZ31-0.3Ca-0.3Sm	125	148	52.2

续显著阻碍位错运动。然而,由于其数量密度不够,且减少了 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相的数量,导致其对位错运动的阻碍效果减弱,因此,实验合金的屈服强度提高较少。同时,AZ31 合金与实验合金在 150 ℃的伸长率基本一致,说明复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)对 AZ31 镁合金的高温伸长率基本无影响,其原因与室温下相同。

3 结论

(1)AZ31-0.3Ca-0.3Sm 合金铸态组织主要由 α-Mg 基体、不连续网状 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相、新相 $Al_{11}Sm_3$ 及少量 Al_2Ca 相组成。挤压后,AZ31-0.3Ca-0.3Sm 合金中的第二相均发生破碎,动态再结晶的平均晶粒尺寸为 9.5 μm,晶粒尺寸比 AZ31 合金明显细化,但晶粒尺寸分布稍显不均。

(2)在 AZ31 合金中复合添加 Ca(0.3%)和 Sm(0.3%)元素可显著提高室温和 150 ℃时的抗拉强度和屈服强度,但对室温和 150 ℃时伸长率的影响不大。AZ31- 0.3Ca-0.3Sm 合金的室温屈服强度 $R_{p0.2}$ 为 180 MPa,极限抗拉强度 R_m 为 261 MPa,伸长率 A 为 18.0%;150 ℃时的屈服强度 $R_{p0.2}$ 为 125 MPa,极限抗拉强度 R_m 为 148 MPa,伸长率 A 为 52.2%。

参考文献:

[1] 黎文献. 镁及镁合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
[2] 薛俊峰. 镁合金防腐技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
[3] Hakamada M, Furuta T. Life cycle inventory study on magnesium alloy substitution in vehicles[J]. Energy, 2007, 32(8): 135-136.
[4] 王东军,李庆奎,关绍康,等. 锑和混合稀土对 AZ31 镁合金铸造性能的影响[J]. 铸造技术,2005(10): 132-134.
[5] 杨忠, 李高宏. 锑和稀土对 Mg-9%Al-0.4%Zn 合金铸态组织与力学性能的影响[J]. 铸造,2002(11): 690-694.
[6] 马修军,尹健,戴斌煜,等. Ni 含量对 Mg-Gd 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2015,35(02): 204-207.
[7] WANG Z Q, ZHANG B, LI D J, et al. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of high vacuum die casting Mg-8Gd-3Y-0.4Zr magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12).
[8] 付三玲,李全安,张清. Mg-12Gd-2Y-1Sm-0.5Zr 镁合金高温拉伸过程中的显微组织演变 [J]. 材料热处理学报, 2019, 40(12): 32-38.
[9] ZHU S M,GIBSON M A, NIE J F, et al. Microstructural analysis of the creep resistance of die-cast Mg-4Al-2RE alloy [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(6): 477-480.
[10] LI K J, LI Q A, JING X T, et al. Effects of Sb, Sm and Sn additions on the microstructure and mechanical properties of Mg-6A1-1.2Y-0.9Nd alloy[J]. Rare Meta1s, 2009, 28(5): 516-522.
[11] 徐景,董晟全,梁艳峰,等. Ca 含量对 AZ91-2Sm 镁合金组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺,2019,48(8): 36-39.
[12] 车朝杰. Mg-Sm 系多元合金微观组织、力学性能、蠕变性能和变形行为研究[D]. 长春: 吉林大学,2018.
[13] 张虎. 稀土镁合金中稀土相形态对性能的影响[D]. 太原: 太原科技大学,2011.

技术资料邮购

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

本书由西安理工大学魏兵教授编著。共8章:1 铸铁件均衡凝固与有限补缩;2 铸铁件冒口补缩设计及应用;3 压边浇冒口系统;4 浇注系统大孔出流理论与设计;5 铸件均衡凝固工艺;6 铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺;7 浇注系统当冒口补缩设计方法;8 铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页。

特快专递邮购价:280元。

邮购咨询:李巧凤　　电话/传真:029-83222071　　技术咨询:13609155628