

Nd 对压铸 AZ91D 合金组织与性能的影响

雷 宇^{1,2}, 黄正华², 张忠明¹, 徐春杰¹, 赵 虎², 康跃华², 徐 涛³, 杨晓炜³, 李卫荣⁴

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710048; 2. 广东省科学院材料与加工研究所, 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 粤港轻合金先进制造技术联合研发中心, 广东广州 510650; 3. 嘉瑞科技(惠州)有限公司, 广东惠州 516083; 4. 东莞宜安科技股份有限公司, 广东东莞 523662)

摘要: 传统压铸获得AZ91D和AZ91D-1.11Nd两种合金试样, 采用光学金相显微镜、扫描电子显微镜和X 射线衍射仪分析了压铸态微观组织和相组成, 并测试了其拉伸力学性能、硬度、导热性能和流动性能。结果表明, 在AZ91D合金中添加1.11%Nd后, 压铸态晶粒有所细化, 形成较多弥散分布的细小颗粒状Al₂Nd和少量针状Al₁₁Nd₃, 原有的半连续网状分布的β-Mg₁₇Al₁₂数量有所减少。压铸态AZ91D-1.11Nd合金呈现良好的综合性能, 室温抗拉强度、伸长率和热导率分别为272 MPa、12.0%和69.5 W/(m·K), 与AZ91D合金相比分别提高14%、100%和14%; 同时呈现与AZ91D合金相当的优异铸造工艺性能, 流动长度达到1 161 mm。

关键词: 压铸态AZ91D合金; 稀土Nd; 微观组织; 力学性能; 导热性能; 流动性能

作者简介:

雷 宇(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高强/高导热压铸镁合金的开发。
E-mail: leiyuol@yeah.net
通讯作者:

黄正华, 男, 教授级高级工程师, 博士。电话: 020-61086182, E-mail: zhhuang@gimp.gd.cn

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)03-0291-06

基金项目:

广东省重点领域研发计划项目(2020B010186002); 广东省科学院发展专项资金项目(2019GDASYL-0203002、2020GDASYL-20200103137); 东莞市核心技术攻关重点项目(2019622134013); 广州市科技项目(201906040007)。

收稿日期:

2020-09-17 收到初稿,

2020-12-02 收到修订稿。

镁合金具有低密度、高比刚度和比强度、良好的减震性能和电磁屏蔽性能、易加工、构件尺寸相对稳定、环保等优点, 广泛应用于汽车、航天航空、通讯电子等领域^[1-2]。新能源汽车和5G通讯关键部件的轻量化对镁合金材料的性能和成形技术提出了更高的要求, 而现有镁合金材料及其成形技术不能完全满足需求, 因此有必要开展高强、高导热以及优异铸造工艺性能的新型压铸稀土镁合金的开发。AZ91D是最常用的商业压铸镁合金, 由于良好的铸造性能和室温综合力学性能, 常用来制作汽车方向盘、仪表盘、座椅、变速箱外壳等部件, 但是其力学性能相对较差, 限制了其更广泛的应用^[3-4]。稀土RE可以净化合金熔体, 改善合金微观组织, 提高合金室温及高温力学性能、耐腐蚀性能等^[5-7], 在AZ91D合金中添加适量的Ce、Nd、Pr、Y等稀土后, 细化晶粒, 析出Al-RE新相, 减小β-Mg₁₇Al₁₂的尺寸, 提高力学性能和耐腐蚀性能等^[8-11]。这些研究主要为稀土对AZ91D合金力学性能或耐腐蚀性能的影响, 而包含导热性能和流动性能的综合性能研究则少有报道。为此, 本研究在优化的工艺参数下传统压铸获得AZ91D和AZ91D-1.11Nd两种合金试样, 分析压铸态微观组织, 对比其压铸态拉伸力学性能、硬度、导热性能以及流动性能, 为拓宽高强高导热压铸镁合金应用提供技术支撑。

1 试样制备方法

本试验原材料采用AZ91D合金锭和Mg-30%Nd(质量分数, %)中间合金锭。首先在镁合金熔炼炉中加入AZ91D合金锭, 并通入CO₂+0.2%SF₆(体积分数, %)混合气体保护, 升温至953 K。待AZ91D合金锭完全熔化后, 加入Mg-30%Nd中间合金锭, 完全熔化后升温至983 K, 在1.5 h内搅拌两次, 以保证成分均匀。然后添加精炼剂进行精炼, 升温至1 013 K并静置20 min, 随后降温至963 K, 在冷室压铸机上进行压铸, 压力32 MPa。对比合金AZ91D试样亦如上工艺参数压铸获得, 压铸试样宏观图如图1a所示。

采用等离子体原子发射光谱仪(ICP)分析合金中Nd含量为1.11%。金相试样

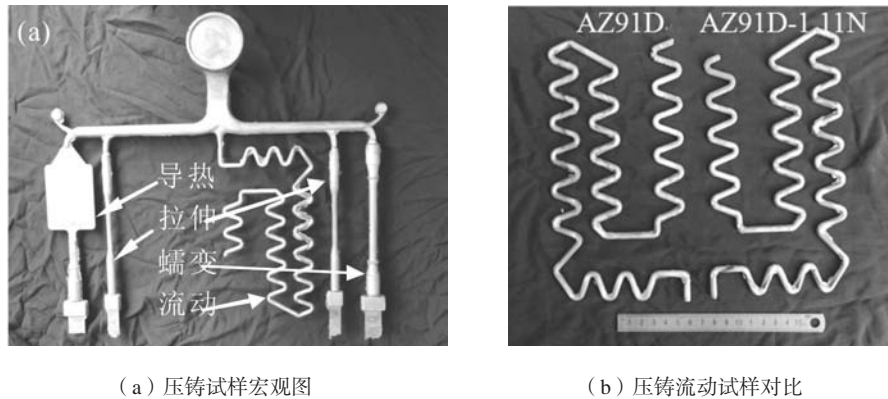


图1 压铸试样及两种合金的压铸流动试样对比

Fig. 1 Die-cast samples and comparison of die-cast fluid samples of two alloys

从压铸拉伸试样相同部位切取，腐蚀剂选用5%硝酸酒精，接着在Leica DMI 3000M型光学金相显微镜（OM）及JEOL HXA-8100型扫描电子显微镜（SEM）上进行显微组织和EDS分析；在采用铜靶的SmartLab型X射线衍射仪（XRD）上进行物相分析。采用DNS200型万能材料试验机进行室温和高温（423 K）拉伸试验，进行高温拉伸试验前试样在该温度保温10 min，拉伸速度2 mm/min；采用MH-5L型显微硬度仪进行显微维氏硬度（HV）测试，载荷9.8 N，加载时间20 s；采用DRPL-2C型热导率测试仪测试导热性能；测量流动试样长度来表征合金的流动性能。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

图2为AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金压铸试样的X射线衍射图谱。可见，AZ91D合金压铸态XRD谱主要由 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁₂两种相峰组成，而AZ91D-1.11Nd压铸态XRD谱除出现上述 α -Mg、 β -Mg₁₇Al₁₂相的峰之外，还出现Al₂Nd和Al₁₁Nd₃新相的峰，但没有出现

Mg-Nd二元相或Mg-Al-Nd三元相的峰。

图3为AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金压铸试样的金相照片。可见，AZ91D合金的微观组织主要由白色的 α -Mg基体和灰色、呈网状沿晶界分布的 β -Mg₁₇Al₁₂组成，平均晶粒尺寸约38 μ m。添加1.11%Nd后，晶粒有所细化，平均晶粒尺寸降至约23 μ m。

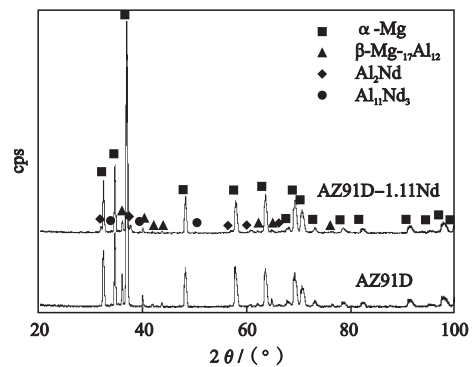
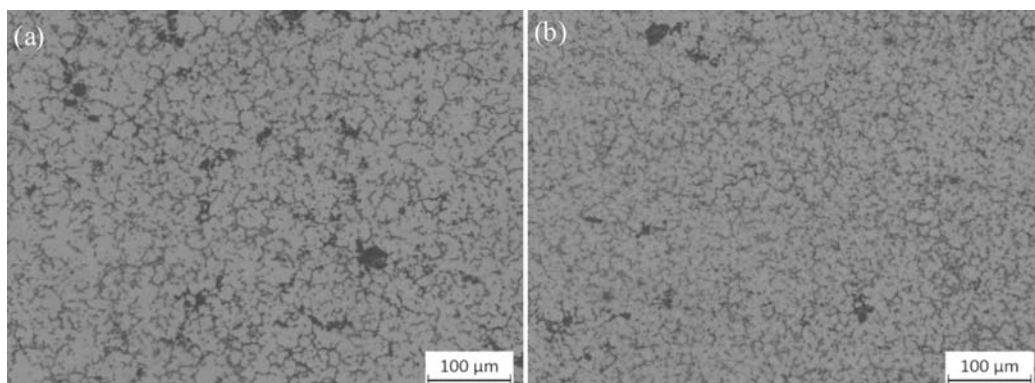


图2 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的X射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys



(a) AZ91D (b) AZ91D-1.11Nd

图3 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的金相照片

Fig. 3 OM microstructure of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys

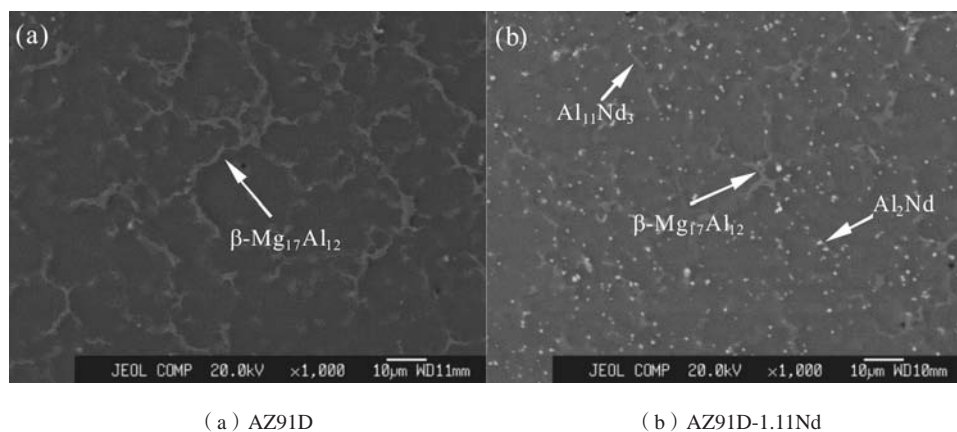
图4为AZ91D和AZ91D-1.11Nd合金压铸试样的SEM照片。可见，AZ91D合金的微观组织主要由黑色 α -Mg基体和灰色 β -Mg₁₇Al₁₂组成， β -Mg₁₇Al₁₂呈网状沿晶界分布。AZ91D-1.11Nd合金的微观组织主要由黑色 α -Mg基体、灰色 β -Mg₁₇Al₁₂和大量亮色的粒状和少量针状相组成， β -Mg₁₇Al₁₂呈网状沿晶界分布，亮色细小颗粒状和针状相在晶界和晶粒内弥散分布，网状的 β -Mg₁₇Al₁₂被打断且粒径减小。

图5通过EDS标记了两种合金不同相位置的点对第二相粒子分析，结果如表1所示。基体中没有检测到Nd，亮色相中检测到Nd存在，AZ91D-1.11Nd合金基体中固溶元素含量低于AZ91D。结合XRD分析及相关文献可知亮色颗粒状相主要为Al₂Nd，针状相为Al₁₁Nd₃^[12]。Nd、Mg和Al的电负性分别为1.14、1.31和1.61，Nd与Mg、Al之间的电负性差值分别为0.17和0.47，因此Al和Nd之间的电负性差值更大，加入Nd后在熔体凝固过程中Al-Nd相会优先析出，抑制了低熔点 β -Mg₁₇Al₁₂的析出，同时 β -Mg₁₇Al₁₂的体积及粒径减小^[12]。

2.2 压铸态性能

图6为压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的室温和高温拉伸工程应力-应变曲线，其拉伸力学性能结果列于表2中。可以看出，压铸态AZ91D合金室温抗拉强度238 MPa，屈服强度145 MPa，伸长率6%，而AZ91D-1.11Nd合金室温抗拉强度272 MPa，屈服强度149 MPa，伸长率12%，与AZ91D合金相比分别提升14%、3%和100%，室温拉伸性能优于AZ91D合金，但是423 K高温拉伸强度低于AZ91D。AZ91D-1.11Nd合金晶粒尺寸小于AZ91D合金，晶粒越小，对应体积的晶界越多，位错运动的障碍也越多，合金的强度就越高；而且Al₂Nd和Al₁₁Nd₃在晶界和晶粒内弥散分布，能够阻止位错运动，提高合金强度。另外，3~30 μ m范围晶粒尺寸的镁合金通常具有更好的塑性^[13]，所以AZ91D-1.11Nd合金室温和高温均有更好的塑性。

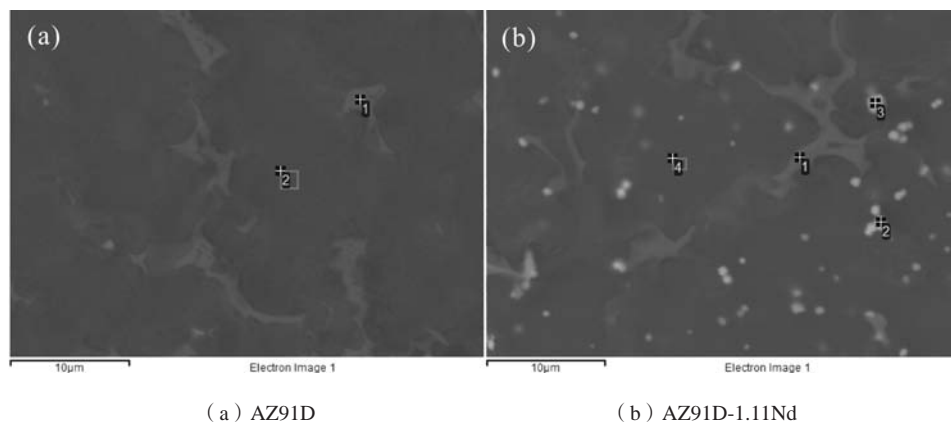
Su等人使用高压压铸法制备了Mg-4Al-4Nd-0.2Mn合金，该合金有针状Al₁₁Nd₃和颗粒状Al₂Nd两种金属间相，室温和473 K时均表现出良好的强度，Al₁₁Nd₃完全



(a) AZ91D (b) AZ91D-1.11Nd

图4 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys



(a) AZ91D (b) AZ91D-1.11Nd

图5 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的能谱取点位置

Fig. 5 EDS analysis points of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys

分解为 Al_2Nd 后合金室温强度下降。这是因为 $Al_{11}Nd_3$ 和 Al_2Nd 在晶粒和晶界形成的网状结构强化晶界，其中 $Al_{11}Nd_3$ 为主要强化相； $Al_{11}Nd_3$ 完全分解为 Al_2Nd 后，晶界附近的网状结构解体，合金室温强度下降^[12, 14]。本试验所铸AZ91D-1.11Nd合金中有 Al_2Nd 和少量针状 $Al_{11}Nd_3$ ， Al_2Nd 和 $Al_{11}Nd_3$ 没有在晶界处形成网状结构，而且很多 Al_2Nd 分布在晶粒内部，423 K时不能有效阻止晶界开裂；但是AZ91D合金中仍有大量网状 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 存在，423 K时能够阻止晶界开裂，所以AZ91D-1.11Nd合金423 K拉伸强度低于AZ91D合金。

图7a、c为压铸态AZ91D和AZ91D-1.11Nd合金室温拉伸断口形貌。可见，AZ91D合金拉伸断口分布着微孔聚集型等轴韧窝，局部可见撕裂棱和河流状花样，为准解理断裂、塑韧混合断裂，AZ91D-1.11Nd合金韧窝数量有所增加，且相对较深，与更好塑性结果相一致。图7b、d为压铸AZ91D和AZ91D-1.11Nd合金高温拉伸断口形貌，两个拉伸断口分布着大量等轴韧窝，为微孔聚集型断裂、塑性断裂，AZ91D合金韧窝更多，更加均匀分布，表现出较好的塑性，与拉伸试验结果一致。

AZ91D合金硬度HV57.8，添加1.11Nd后合金硬度稍提高至HV59.5。添加Nd后，形成了在晶界和晶粒内弥散分布的 Al_2Nd 和 $Al_{11}Nd_3$ ，使 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 体积减小且细化，另外添加Nd也使晶粒细化，提高了合金的硬度^[15]。

如图1b所示，AZ91D合金流动长度1 196 mm，而添加1.11Nd后合金流动长度略有所减小，但仍保持良好的铸造工艺性能，流动长度仍可达到1 161 mm。液态合金的粘度是影响合金流动性的主要因素，而合金中的固态夹杂物的增加会使粘度增加，使合金流动性下降，稀土元素在镁合金熔体中与 MgO 等发生反应去除夹杂物，使熔体粘度下降，流动性提高。然而随着稀土元素的增加，本试验合金形成了 Al_2Nd 和 $Al_{11}Nd_3$ ，这些相的结晶温度高于共晶温度，合金初生晶数量增加，形成骨架，使镁合金的流动性下降^[16-17]。

AZ91D合金的热导率为 $61.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，而AZ91D-1.11Nd合金的导热系数为 $69.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，

表1 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的能谱扫描分析结果

Table 1 EDS results of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys

合金	点	元素含量 / at. %				
		Mg	Al	Mn	Zn	Nd
AZ91D	1	74.60	23.83	0.33	1.24	
	2	95.83	4.01	0.09	0.07	
AZ91D-1.11Nd	1	78.08	20.59		1.33	
	2	70.09	24.28			5.63
	3	62.86	28.06	5.00	0.40	3.68
	4	97.12	2.88			

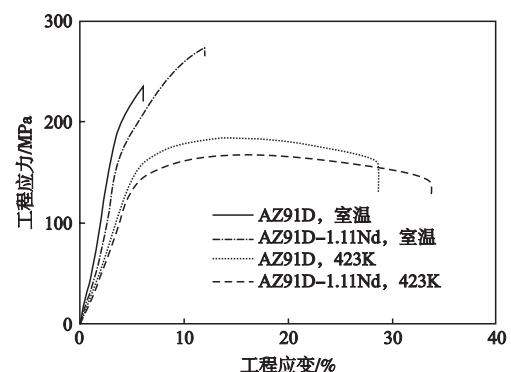


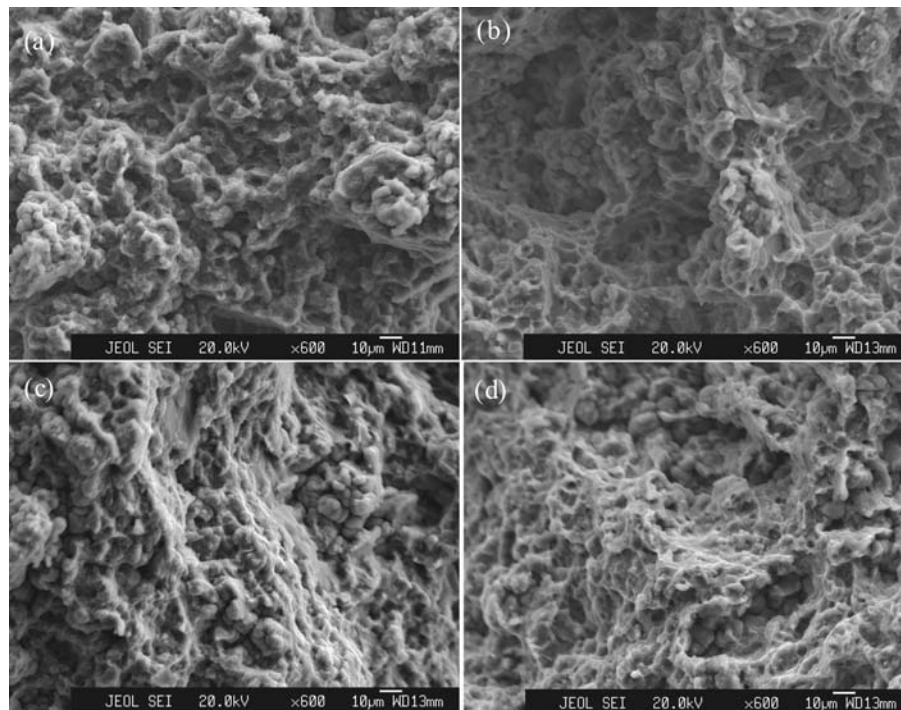
图6 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的室温和高温拉伸工程应力-应变曲线

Fig. 6 Tensile engineering stress-strain curves of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys at room and elevated temperatures

较AZ91D合金提高14%。AZ91D合金中Al、Zn和Mn等原子固溶在基体中，会引起晶格畸变，扰乱晶格的周期性，使电子-声子、声子-声子的碰撞几率增大，强烈地阻碍了电子和声子的自由运动，从而使电子和声子的平均自由程减小。如表1中EDS扫描分析结果所示，AZ91D-1.11Nd合金由于 Al_2Nd 和 $Al_{11}Nd_3$ 等析出相消耗了基体中的溶质元素，释放了晶格畸变，降低了溶质对电子和声子传输的散射作用，因此AZ91D-1.11Nd合金具有更好的导热性能^[18-19]。

表2 压铸态AZ91D与AZ91D-1.11Nd合金的力学性能、导热性和流动性
Table 2 Mechanical properties thermal conductivity and fluidity of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys

合金	室温拉伸力学性能			高温拉伸力学性能			硬度 HV / $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	热导率	流动长 度/mm
	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%			
AZ91D	238	145	6.0	181	137	28.5	57.8	61.1	1 196
AZ91D-1.11Nd	272	149	12.0	168	130	33.5	59.5	69.5	1 161



(a) AZ91D, 室温; (b) AZ91D, 423 K; (c) AZ91D-1.11Nd, 室温; (d) AZ91D-1.11Nd, 423 K

图7 压铸态AZ91D和AZ91D-1.11Nd合金室温和高温拉伸断口形貌

Fig. 7 Morphologies of tensile fractures of die cast AZ91D and AZ91D-1.11Nd alloys at room and elevated temperatures

3 结论

(1) 压铸态AZ91D合金组织主要由 α -Mg基体和半连续网状分布的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 组成。添加1.11%Nd后, 半连续网状 $Mg_{17}Al_{12}$ 被打断且粒径减小, 同时在晶界和晶粒内出现较多弥散分布的细小颗粒状 Al_2Nd 和少量针状 $Al_{11}Nd_3$, 并且晶粒有所细化。

(2) 压铸态AZ91D合金室温抗拉强度、屈服强度、伸长率和硬度分别为238 MPa、145 MPa、6.0%和HV57.8, 而AZ91D-1.11Nd合金室温抗拉强度、屈服强度、伸长率和硬度分别为272 MPa、149 MPa、12.0%和HV59.5, 分别提高14%、3%、100%和3%。

(3) 压铸态AZ91D合金热导率 $61.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 而AZ91D 1.11Nd合金热导率提高至 $69.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

(4) 压铸态AZ91D合金流动长度1 196 mm, 而AZ91D-1.11Nd合金流动长度略有所减小, 但仍达到1 161 mm, 呈现良好的铸造工艺性能。

参考文献:

- [1] 郭径, 叶兵, 吴玉娟, 等. 高强韧压铸镁合金的研究现状和发展趋势 [J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39 (3): 254-260.
- [2] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8 (1): 1-41.
- [3] XU Y L, ZHANG K, LEI J. Effect of mischmetal on mechanical properties and microstructure of die-cast magnesium alloy AZ91D [J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34 (7): 742-746.
- [4] BONNAH R C, FU Y, HAO H. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy with minor additions of Sm, Si and Ca elements [J]. China Foundry, 2019, 16 (5): 319-325.
- [5] 苏再军, 杨树忠, 普建, 等. 压铸稀土镁合金的研究现状及发展趋势 [J]. 热加工工艺, 2016, 45 (9): 15-19.
- [6] PAN F S, YANG M B, CHEN X H. A Review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32 (12): 1211-1221.
- [7] 敖东, 张倩倩, 杨艳国, 等. La对AZ80镁合金组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (7): 705-710.
- [8] CUI X P, LIU H F, MENG J, et al. Microstructure and mechanical properties of die-cast AZ91D magnesium alloy by Pr additions [J].

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: s435-s438.
- [9] SONG Y L, LIU Y H, WANG S H, et al. Effect of cerium addition on microstructure and corrosion resistance of die cast AZ91 magnesium alloy [J]. Materials and Corrosion, 2007, 58 (3): 189-192.
- [10] ZHANG J H, NIU X D, QIU X, et al. Effect of yttrium-rich misch metal on the microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of die cast AZ91 alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471 (1): 322-330.
- [11] WANG J, WANG L M, AN J, et al. Microstructure and elevated temperature properties of die-cast AZ91-xNd magnesium alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, 17 (5): 725-729.
- [12] SU M L, ZHANG J H, FENG Y, et al. Al-Nd intermetallic phase stability and its effects on mechanical properties and corrosion resistance of HPDC Mg-4Al-4Nd-0.2Mn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 634-643.
- [13] LV S H, LÜ X L, MENG F Z, et al. Microstructures and mechanical properties in a Gd-modified high-pressure die casting Mg-4Al-3La-0.3Mn alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 773: 138725.
- [14] POWELL B R, REZHETS V, BALOGH M P, et al. Microstructure and creep behavior in AE42 magnesium die-casting alloy [J]. JOM, 2002, 54 (8): 34-38.
- [15] SUZUKI A, SADDOCK N D, TERBUSH J R, et al. Precipitation strengthening of a Mg-Al-Ca based AXJ530 die-cast alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39 (3): 696-702.
- [16] 张诗昌, 魏伯康, 陈渭臣. 钕及混合稀土对AZ91镁合金流动性与凝固组织的影响 [J]. 铸造, 2004, 53 (2): 118-121.
- [17] 孙健, 蒙毅, 杨钱峰, 等. 镁合金的流动性及充型能力研究综述 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (11): 1-5.
- [18] ZHONG L P, PENG J, LI M, et al. Effect of Ce addition on the microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of Mg-0.5Mn alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 402-410.
- [19] LI S B, YANG X Y, HOU J T, et al. A review on thermal conductivity of magnesium and its alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8 (1): 78-90.

Effect of Nd on Microstructure and Properties of Die Casting AZ91D Alloy

LEI Yu^{1,2}, HUANG Zheng-hua², ZHANG Zhong-ming¹, XU Chun-jie¹, ZHAO Hu², KANG Yue-hua², XU Tao³, YANG Xiao-wei³, LI Wei-rong⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Metal Toughening Technology and Application, Guangdong-Hong Kong Joint Research and Development Center on Advanced Manufacturing Technology for Light Alloys, Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 3. KaShui Technology (Huizhou) Co., Ltd., Huizhou 516083, Guangdong, China; 4. Dongguan EONTEC Co., Ltd., Dongguan 523662, Guangdong, China)

Abstract:

AZ91D and AZ91D-1.11ND alloy samples were obtained by traditional die casting method. The microstructure and phase constituents were analyzed by using optical metallographic microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction. Meanwhile, the tensile properties, hardness, thermal conductivity and fluidity were tested. The die cast alloy showed fine grains after adding 1.11% Nd into AZ91D alloy; and many dispersed fine granular Al₂Nd and small amounts of acicular Al₁₁Nd₃ were formed, while the original semi-continuous reticulated β-Mg₁₇Al₁₂ decreased. The die cast AZ91D-1.11Nd alloy also exhibited good comprehensive properties, in which the tensile strength, elongation and thermal conductivity at room temperature reach 272 MPa, 12.0% and 69.5 W/(m·K), respectively, with an increase of 14%, 100% and 14%, respectively, compared with those of AZ91D alloy. At the same time, the alloy presented excellent casting properties comparable to AZ91D alloy, with fluid length up to 1 161 mm.

Key words:

die cast AZ91D alloy; rare earth Nd; microstructure; mechanical properties; thermal conductivity; fluidity