

微量 Y 和 Ca 组合添加对 Mg-6Zn-1Al 合金的组织性能影响

王 荣^{1,2}, 乐启焱¹, 王恩刚¹, 崔建忠¹, 任 政², 程翔宇², 朱秀荣²

(1. 东北大学 教育部 EPM 重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 北方材料科学与工程研究院宁波所, 浙江 宁波 315103)

摘 要:研究了微量 Y 和 Ca 元素对 Mg-6Zn-1Al 合金的组织性能影响。结果表明:铸态 ZAM610 合金由 α -Mg、Mg₅₁Zn₂₀ 相和少量 Al₈Mn₅ 相组成,单独添加 Ca 使 Mg₅₁Zn₂₀ 相被 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 相替代,添加 Y 或 Y+Ca,合金由 α -Mg、Mg₅₁Zn₂₀、Al₂Y 相和少量的 Al₁₀Mn₂Y 相组成。添加 Y 或/和 Ca,细化了镁合金再结晶晶粒,其中添加 Y+Ca 组合的细化效果最好。加 Ca 合金在挤压变形中动态析出 MgZn₂ 相,具有强烈的 Zener 阻滞作用,形成由细小再结晶晶粒和粗大变形带组成的双模组织。ZAMX6100 合金具有最高的强度,其抗拉强度、屈服强度和延伸率,分别为 354 MPa、313 MPa 和 17.3%。加 Y 合金中 Al₂Y 相在挤压变形中促进再结晶形核,导致变形带数量减少。微合金化后镁合金力学性能的提高,可归因于动态再结晶晶粒细化、Al₂Y 相颗粒形成和动态析出 MgZn₂ 相。合金耐蚀性提高的原因是大量动态析出的 MgZn₂ 相阻碍了腐蚀的连续进行,而稀土 Y 元素提高了合金基体的耐蚀性能。

关键词: Mg-Zn-Al 合金; 微合金化; 挤压变形; 动态析出

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2451-11

镁的密度只有 1.738 g/cm³, 仅为铝的 2/3, 不足钢的 1/4, 在航空航天、汽车、轨道交通等领域中有着显著的节能减排效果, 具有广阔的应用前景。相比于铸造镁合金, 变形镁合金产品具有更高的力学性能, 减重效果更为突出。但当前变形镁合金仅占镁合金产品的 5% 不到^[1], 应用量很少, 究其原因一是高强镁合金的生产制造成本高、耐蚀性能差。例如 T6 态 Mg-8.2Gd-3.8Y-1.1Zn-0.4Zr (质量分数, %) 合金的屈服强度可达 416 MPa, 抗拉强度为 505 MPa^[2], 挤压态 Mg-10Gd-6Y-1.6Zn-0.8Mn (质量分数, %) 合金的抗拉强度为 386 MPa, 断后延伸率约为 10%^[3]。这些合金的稀土含量都超过 10%, 生产成本很高。虽然 ZK60A 等镁合金也有超过 300 MPa 的强度, 而且可以少加或不加稀土元素, 但其依赖添加 Zr 来解决 Mg-Zn 合金热裂倾向严重、晶粒粗大等问题^[4], 而 Zr 属性活泼, 在高温时容易烧损, 再加上 Zr 的价格较贵, 造成 ZK60A 合金的制造成本居高不下。此外 Coy 等^[5] 研究认为 ZK60A 合金耐蚀性差的原因是富 Zr 相与 α -Mg 基体之间的电势差高于其它第二相与基体的电势差,

因此, 富 Zr 相作为一个活跃的阴极相, 加快了镁合金的腐蚀速率。

笔者前期采用挤压铸造的 Mg-6Zn-1Al-0.5Mn 合金具有较好的强韧性匹配, 合金的抗拉强度约 300 MPa, 屈服强度超过 250 MPa, 断后伸长率超过 20%^[6]。相对于 ZK60A 合金, 该合金的韧性和制造成本具有极大的优势, 但其强度低于 ZK60A 合金。为此需要进一步提高合金的强度以满足更广的应用需求。

众所周知, 微合金化是提高材料性能的一种有效途径。已有的研究表明, 包括 Ca、Sr、Zr、Mn、Y 和 Ce 等许多元素或单独或组合添加到 Mg-Zn 系合金中, 如 Mg-1Zn-0.12Sr (原子分数, %)^[7], Mg-4Zn-0.3Ca-0.1Ce (原子分数, %)^[8], Mg-3Zn-0.25Ca-0.5Zr-0.15Mn (原子分数, %)^[9] 等合金的性能明显高于基体合金。其中在 Mg-Zn 合金中少量添加 Ca, 可以细化组织、促进动态析出^[10] 和弱化变形后的积构^[11], 如 Mg-4.50Zn-1.13Ca (质量分数, %) 合金挤压后, 其屈服强度为 292 MPa, 断后延伸率为 13.6%^[11]。在 Mg-Zn 合金中添加 Y, 可以形成纳米尺度的析出相, Hu 等人^[12] 在 Mg-6Zn-1Mn-

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 宁波市创新 2025 重大专项(2019B10103)

作者简介: 王 荣, 男, 1972 年生, 硕士, 研究员, 北方材料科学与工程研究院宁波所, 浙江 宁波 315103, 电话: 0574-87902206, E-mail: iwangrong@126.com

4Sn (质量分数, %)合金中添加 0%~1.0%Y(质量分数), 促进了亚结构的形成和时效强化效果, 其中添加 0.5%Y 时合金力学性能最佳, 抗拉强度达到 376 MPa、断后延伸率为 7.7%^[12]。Chino 等^[13]认为 Y 能提高棱柱 <a>交滑移的活性, 形成弱织构, 提高合金的性能均匀性。

通常, 双元素微合金化对 Mg 合金组织和机械性能的影响较为复杂, 但对合金的性能提高效果比单元素好^[14,15]。例如 Mg-6Zn-0.2Ca-0.8Zr(质量分数, %)合金挤压后, 比挤压态 Mg-6Zn-0.2Ca (质量分数, %)合金, 组织更细密, 析出相分布更均匀^[14]。考虑到 Ca 或 Y 对 Mg-Zn 合金的积极效果和微量双元素合金化可能获得均匀析出且细密的组织, 从而提高合金的强韧性。本研究拟采用 Y 和 Ca 微合金化 Mg-6Zn-1Al-0.5Mn 合金, 研究微量元素对合金组织和性能的影响, 探讨镁合金强韧化的机理, 为低成本高强耐蚀镁合金的开发提供技术途径。

1 实验

以 Mg-6Zn-1Al-0.5Mn 镁合金为基体合金, 设计了 3 种分别添加 0.5Ca、0.5Y 和 0.5Ca+0.5Y 的实验合金, 其化学成分见表 1。合金制备采用 99.9%纯 Mg、99.9%纯 Al、99.9%纯 Zn、Mg-10%Mn、Mg-20%Ca 和 Mg-20%Y, ZK60A 合金按 ASTM 标准规定配制。首先将纯 Mg、纯 Al、纯 Zn 在 CO₂ 和 SF₆ 混合气 (混合比例为 100:1) 的保护下在电阻炉坩埚中熔化, 然后添加 Mg-10%Mn, 根据设计的合金成分要求分别添加 Mg-20%Ca 和 Mg-20%Y 中间合金, 待温度升温至 730 °C 时采用 Ar₂ 精炼, 静置保温 30 min 后浇入挤压铸造模具。挤压铸造的压强为 100 MPa, 保压时间 30 s, 模温为 250 °C, 铸锭尺寸为 Φ150 mm×100 mm。

将铸锭加工成 Φ80 mm×100 mm 锭坯, 在 335 °C 均匀化处理 8 h, 然后在 360 °C 挤压, 挤压比为 16:1, 挤压杆速度为 1.0 mm/s。

依据 GB/T13748.20-2009 采用 ICAP6300 全谱直读等离子体光谱仪检测镁合金的化学成分。金相试样和扫

描试样 (沿挤压方向取样) 在机械抛光后用醋酸苦味酸溶剂 (10 mL 水+6 g 苦味酸+5 mL 醋酸+100 mL 乙醇) 腐蚀, 透射电镜试样采用离子减薄, 离子加速电压 5.0 kV。EBSD 试样在 37.5%磷酸+62.5%乙醇溶液中进行电子抛光, 工作温度低于 20 °C, 采用电流 0.1~0.5 A, 持续时间为 10~60 s。合金的显微组织采用 Olympus 显微镜、Quanta Feg250 扫描电镜(SEM) 和 FEI 5022/22 Tecnai G2 20 S-TWIN 透射电镜(TEM)上进行分析。相成分采用 Rigaku D/max-2500/PC X-ray 衍射仪(XRD)表征。镁合金拉伸试验按照 ASTM A370-03a 标准在室温下进行。腐蚀试样裸露面尺寸为 10 mm×10 mm, 试样的腐蚀行为在 EC500 电化学工作站测量后采用极化曲线表征, 采用三电极体系, 电解质为 3.5%NaCl 溶液, 在室温下进行。以恒电位扫描法测定试样的极化曲线, 扫描速率为 1.0 mV/s。腐蚀试样在 3.5%NaCl 电解质溶液浸泡 5 h 后采用 BSM-220.4 电子天平 (检定分度值 1 mg) 测量质量损失。

2 实验结果

2.1 铸态合金的微观组织

图 1 为 4 种实验镁合金铸态时 XRD 图谱。图谱显示 ZAM610 合金组织由 α-Mg 相和 Mg₅₁Zn₂₀ 相组成; ZAMX6100 合金组织中含有 α-Mg 相和 Mg₃₂(AlZn)₄₉; ZAMW6100 和 ZAMWX61000 合金的铸态组织都是由 α-Mg 相、Mg₅₁Zn₂₀ 相和 Al₂Y 相组成。

由于实验镁合金采用微合金化, 采用 XRD 难以检测出含量少的第二相, 为此采用 SEM 进一步分析了铸态合金的第二相。图 2 为实验镁合金铸态的 SEM 照片。

在 ZAM610 合金中, 第二相为离异共晶组织, 主要分布在晶界处。EDS 分析表明, 合金中第二相为 Mg₅₁Zn₂₀ 相, 该相已在 Mg-Zn-Sn-Al-Ca 和 ZA62 合金中确认^[16,17]。添加 Ca 后, ZAMX6100 合金中第二相数量增加, 部分第二相变得厚大, EDS 分析结果表明大部分第二相为 Mg₃₂(AlZn)₄₉ 相。同时, 在晶粒内部有一些亮白色小颗粒, 数量较少, 经 EDS 分析为 Al₈Mn₅ 相。Al 和 Mn 元素结合形成 Al₈Mn₅ 相, 这在

表 1 铸态合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the as-cast alloys (ω/%)

Sample	Zn	Al	Mn	Ca	Y	Zr	Mg
Mg-6Zn-0.5Mn-1Al (ZAM610)	5.71	0.93	0.411	-	-	-	Bal.
Mg-6Zn-0.5Mn-1Al-0.5Ca (ZAMX6100)	5.74	1.05	0.423	0.570	-	-	Bal.
Mg-6Zn-0.5Mn-1Al-0.5Y (ZAMW6100)	5.52	0.87	0.403	-	0.480	-	Bal.
Mg-6Zn-0.5Mn-1Al-0.5Ca-0.5Y (ZAMWX61000)	5.90	1.00	0.420	0.560	0.420	-	Bal.
ZK60A	5.82	-	-	-	-	0.48	Bal.

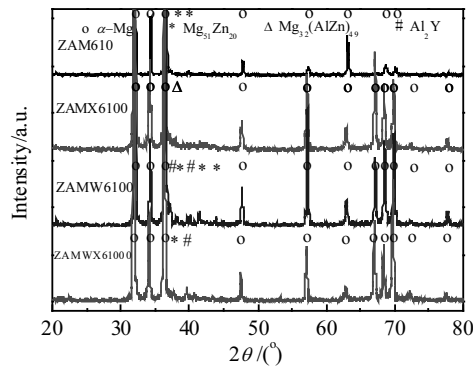


图 1 铸态合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-cast alloys

两辊铸轧 Mg-6Zn-1Mn-1Al (质量分数, %)合金中已有报道^[17]。添加 Y 后, ZAMW6100 合金的第二相数量比 ZAM610 合金多, 主要呈厚大的骨骼状、细条状和颗粒状。其中骨骼状和粗大颗粒状的相成分为 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相, 细条状的为 Al_2Y 相, 细小颗粒相则是与 Mn 等元素结合的 Al 和 Y 化合物 (EDS 分析原子分数为 Mg: 10.54%, Al: 37.71%, Si: 5.46%, Mn: 25.25%, Fe: 6.38%, Y: 14.66%), 已有文献认为该相为 $Al_{10}Mn_2Y$ 稀土相^[18]。在混合添加 Ca+Y 的 ZAMWX61000 合金中, 沿晶界分布的第二相呈现出网络连续分布趋势, 部分颗粒状相分布在晶粒内部。EDS 分析结果与 ZAMW 6100 合金相似, 晶界处骨骼状和细长状相分别为 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相和 Al_2Y 相, 粗大颗粒状相成分为 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相, 细小颗粒相则为 $Al_{10}Mn_2Y$ 相(EDS 分析原子分数为 Mg: 41.02%, Al: 31.87%, Mn: 19.40%, Zn: 0.99%, Y: 6.71%)。从图中可以看出, 合金添加 Ca 或/和 Y 元素后, 合金的第二相数量增加。单独添加 Ca 使得 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相消失, 形成了 $Mg_{32}(AlZn)_{49}$ 相; 添加 Y 或 Ca+Y, 增加了 Al_2Y 相和 $Al_{10}Mn_2Y$ 相, 其中 $Al_{10}Mn_2Y$ 相容易与 Fe、Si 杂质元素结合, 具有净化合金作用。

2.2 挤压态合金的微观组织

图 3 为实验镁合金挤压后的金相组织。所有挤压态合金均发生了动态再结晶, 加 Ca 合金有明显的变形带组织存在。挤压态 ZAM610 合金的晶粒较为粗大, ZAMX6100 合金晶粒明显细化, 变形带组织沿挤压方向排列。含 Y 的 ZAMW6100 合金的再结晶晶粒尺寸稍大于 ZAMX6100 合金, 但明显小于 ZAM610 合金。ZAMWX61000 合金的晶粒细化效果最好, 合金中也有沿挤压方向分布的变形带组织。挤压后 ZAM610、ZAMX6100、ZAMW6100 和 ZAMWX61000 合金的平

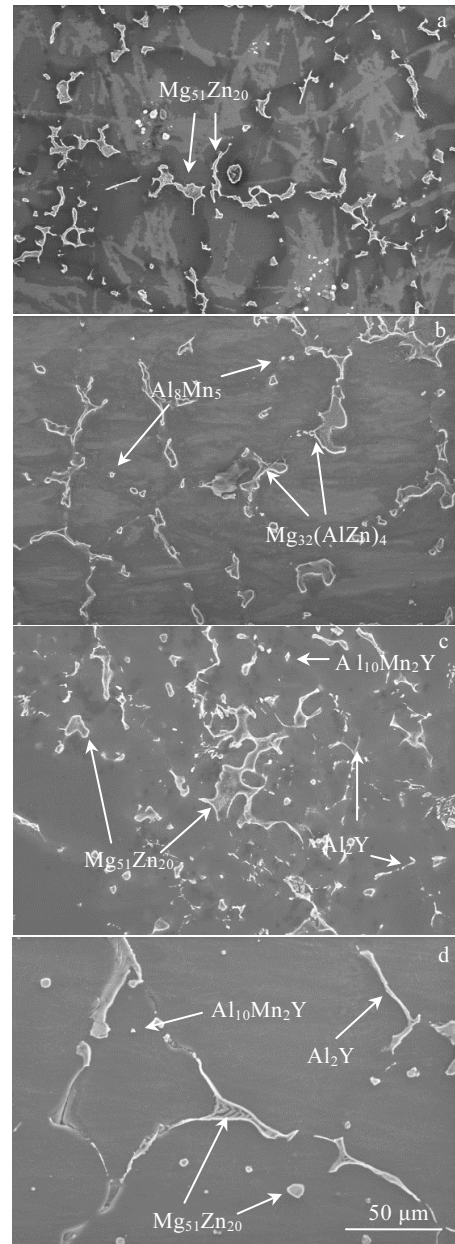


图 2 铸态合金的低倍 SEM 照片

Fig.2 Low-magnification SEM images of the as-cast alloys: (a) ZAM610, (b) ZAMX6100, (c) ZAMW6100, and (d) ZAMWX61000

均晶粒尺寸分别为 5.64、2.15、1.98 和 1.35 μm 。由此可见, 添加 Y 或 Ca, 对 Mg-Zn-Al 合金具有良好的晶粒细化作用, 其中混合添加 Y+Ca 的细化效果好于单独添加。图 4 为实验镁合金挤压后的 SEM 照片。由图可见, 合金的挤压组织中有颗粒物存在, 这些颗粒沿挤压方向排列, 应该是均匀化时未溶的第二相在变形

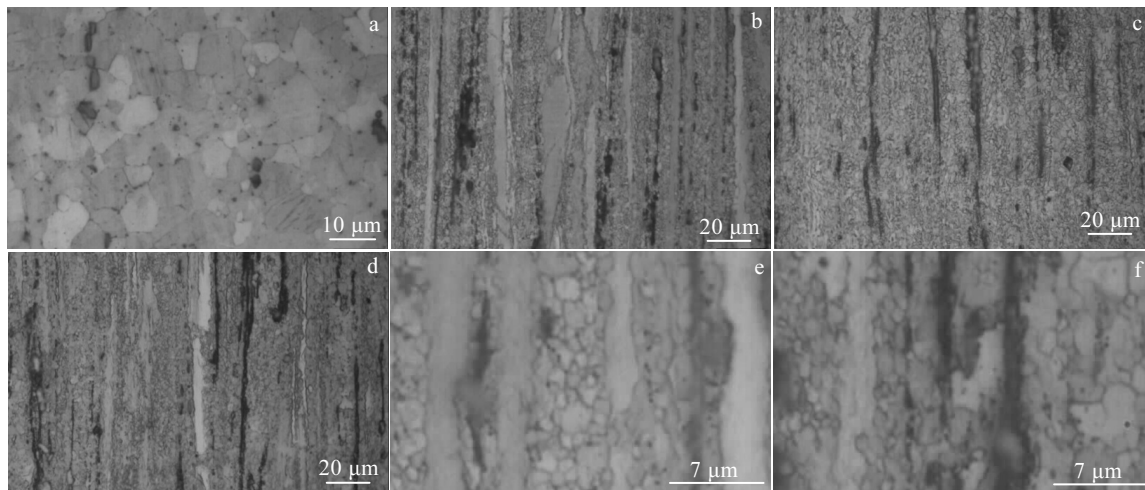


图 3 实验合金的挤压态组织

Fig.3 Optical images of the as-extruded alloys: (a) ZAM610, (b, e) ZAMX6100, (c) ZAMW6100, (d, f) ZAMWX61000,

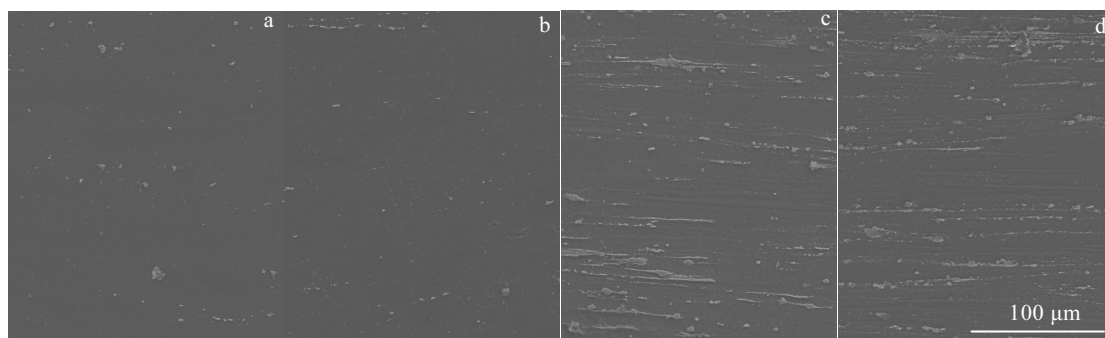


图 4 实验合金的挤压态 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the as-extruded alloys: (a) ZAM610, (b) ZAMX6100, (c) ZAMW6100, and (d) ZAMWX61000

过程中破碎后形成的。ZAM610 合金的颗粒数量相对较少，ZAMX6100 合金次之，2 种含 Y 合金的颗粒数量则较多。通过 EDS 分析，ZAM610 合金和 ZAMX6100 合金中的颗粒为 Al_8Mn_5 相，ZAMW6100 合金和 ZAMWX61000 合金中的颗粒为 Al_2Y 相或 $Al_{10}Mn_2Y$ 相。

图 5 为挤压态合金的 TEM 照片。由图可见，ZAM610 合金中有少量颗粒相存在(图 5a)，大小介于微米和亚微米级之间，通过 EDS 分析确定为 Al_8Mn_5 相。在 ZAMX6100 合金中析出相数量明显增多，如图 5b 所示。该合金中的析出相有大小 2 类，大颗粒的尺寸介于微米和亚微米级之间，EDS 分析为 Al_8Mn_5 相；小颗粒的尺寸仅为十多纳米，见图 6a 和 6c。已有文献显示^[9,19]，加 Ca 促进了 Mg-Zn 合金挤压时动态析出，因为 Ca-Zn 间的混合焓要大于 Mg-Zn 和 Mg-Ca，Ca

容易与 Zn 形成簇聚，为动态析出相提供了形核基础。通过 SAED 分析确定小颗粒为 $MgZn_2$ 相。ZAMW6100 合金中的 Y 和 Al 结合形成 Al_2Y 相或 $Al_{10}Mn_2Y$ 相，数量较多，如图 5c 所示。ZAMWX61000 合金中的颗粒相与 ZAMX6100 合金类似，大颗粒为亚微米级的 Al_2Y 相或 $AlMnY$ 化合物；小颗粒为十多纳米的 $MgZn_2$ 相，见图 6b。ZAMWX61000 合金中大颗粒相的数量明显多于 ZAMX6100 合金，但小颗粒相的数量不如 ZAMX6100 合金。

图 7 为 4 种实验镁合金挤压后(0001)极图的 EBSD 照片。从图中可以看出，所有合金织构都是典型的 $\langle 0001 \rangle$ 纤维织构，且平行于挤压方向。ZAM610、ZAMX6100、ZAMW6100 和 ZAMWX61000 合金再结晶的基面织构峰值强度分别为 11.15、10.60、15.06 和 11.44。

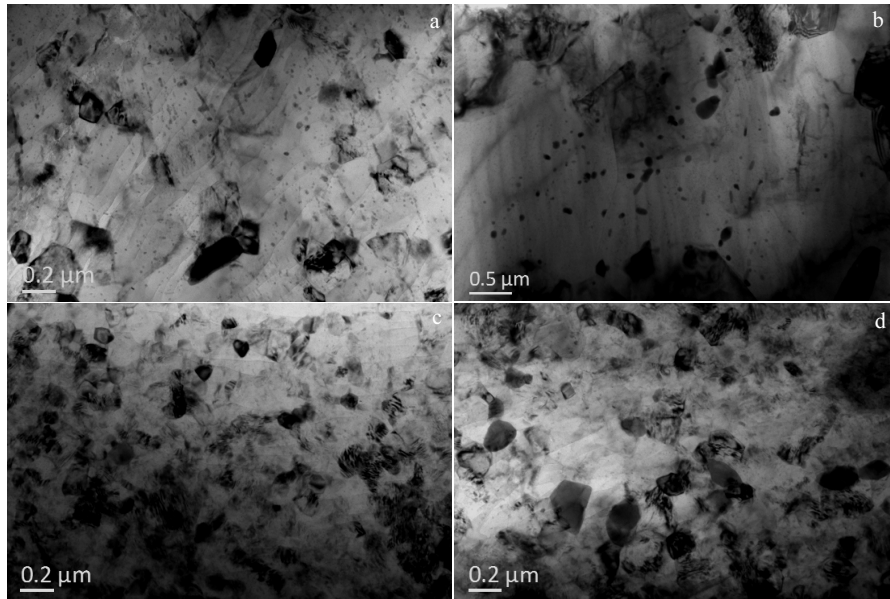


图 5 挤压态实验合金的 TEM 明场像

Fig.5 Bright field TEM images of the as-extruded alloys: (a) ZAM610, (b) ZAMX6100, (c) ZAMW6100, and (d) ZAMWX61000

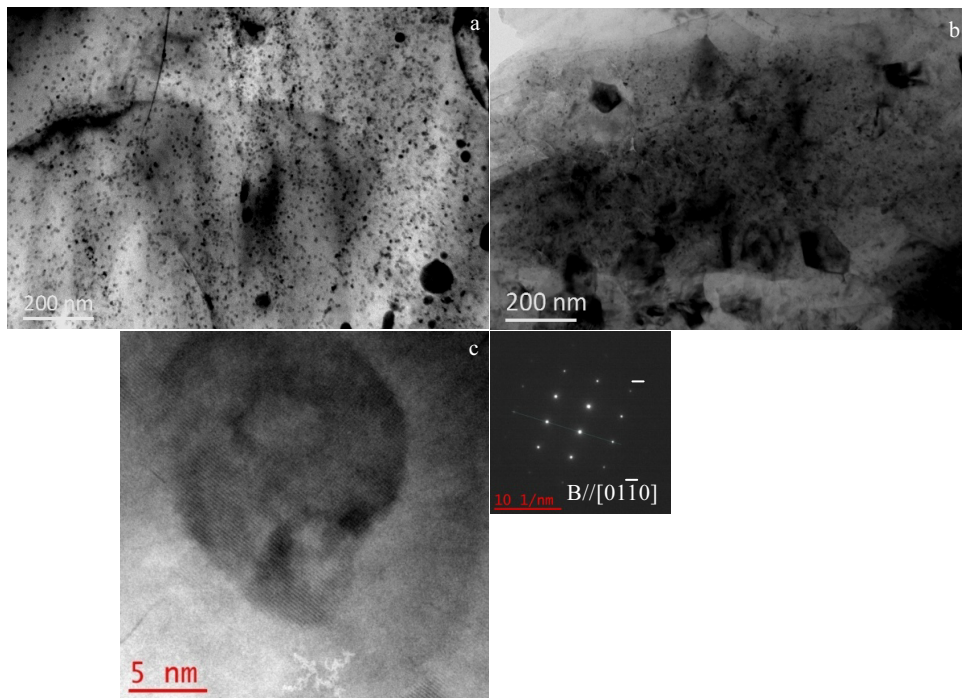


图 6 挤压态含 Ca 合金纳米析出相的 TEM 照片

Fig.6 TEM image of nano-precipitated phase of Ca-containing alloy: (a) ZAMX6100, (b) ZAMWX61000, (c) corresponding precipitated phase particle and SAED pattern of Fig.6a

2.3 力学性能

实验镁合金挤压后的力学性能见表 2^[20]。挤压态 ZAM610 合金的抗拉强度和屈服强度略低于 ZK60A 合金，但伸长率高于后者。随着 Ca、Y 合金元素的添加，合金的强度明显提高，ZAMX6100、ZAMW6100 和

ZAMWX61000 合金的抗拉强度和屈服强度分别比基体 ZAM610 合金提高了 10%~17%和 32%~45%；断后伸长率略有下降，降幅为 12%~21%。由测试结果可知，微合金强化的效果为：单独添加 Ca 含量>组合添加 Y+Ca>单独添加 Y。

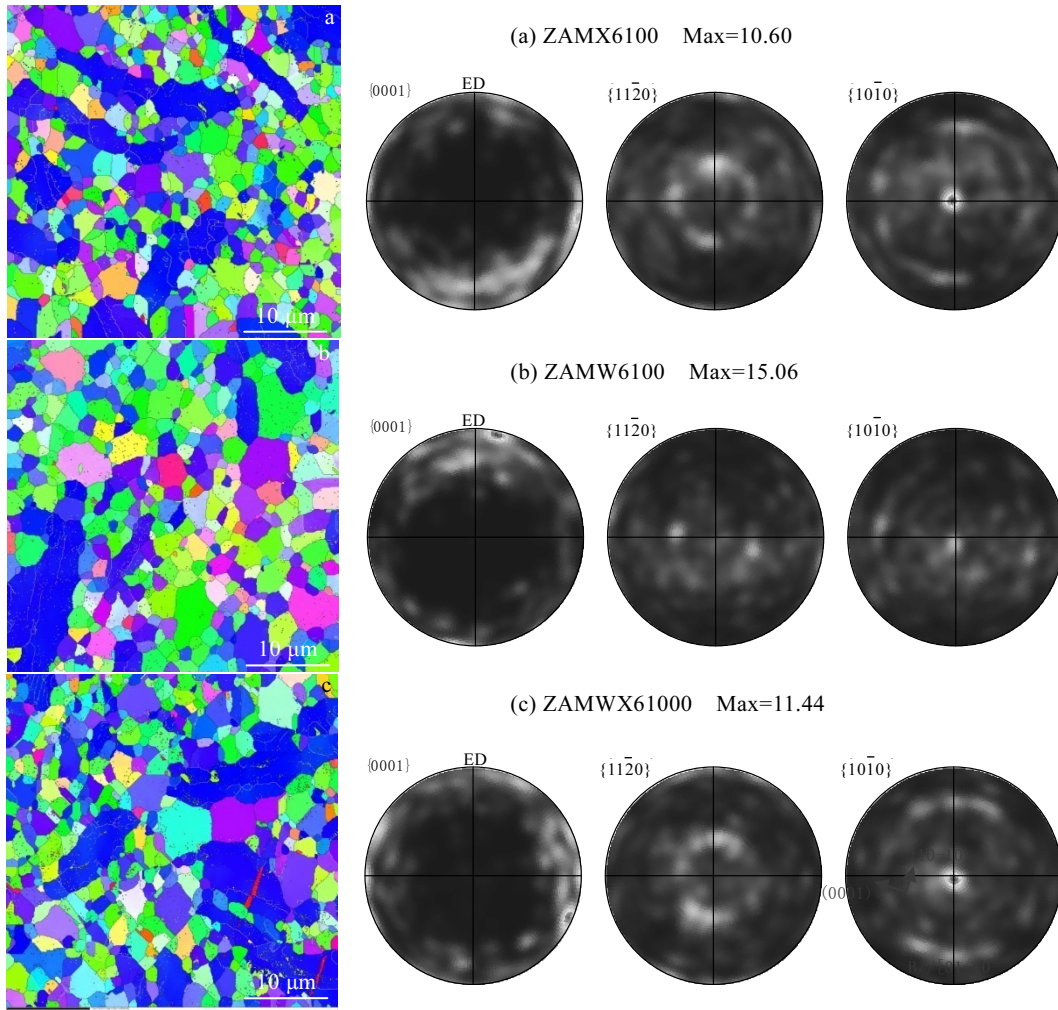


图 7 挤压合金的 EBSD 图和对应的极图

Fig.7 EBSD maps and corresponding pole figures of the as-extruded alloys: (a) ZAMX6100, (b) ZAMW6100, and (c) ZAMWX61000

表 2 Mg-Zn-Mn-Al-Ca 合金与 ZK60A 合金的力学性能比较
Table 2 Tensile properties of the as-extruded Mg-Zn-Mn-Al-Ca and ZK60A alloys^[20]

Alloy	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%
ZAM610	304, 302, 302	216, 215, 217	19.0, 21.5, 18.5
ZAMX6100	358, 355, 350	317, 316, 307	16.5, 17.5, 18.0
ZAMW6100	340, 343, 332	287, 291, 279	21.5, 15.0, 10.0
ZAMWX61000	342, 344, 349	289, 296, 301	15.0, 18.5, 18.5
ZK60A	314	225	6

2.4 耐蚀性能

图 8 为 ZAMX6100、ZAMW6100、ZAMWX61000 和 ZK60A 4 种镁合金的极化曲线。通过极化曲线（塔菲尔曲线）获得合金的腐蚀电位值和腐蚀电流密度值，结果如表 3 所示。与 ZK60A 合金相比，ZAMW6100 合金的腐蚀电位提高了 39 mV，其它 2 种合金的腐蚀

电位变化较小；腐蚀电流密度方面，ZAMW6100、ZAMX6100 和 ZAMWX61000 合金分别为 ZK60A 合金的 39.9%、10.6%和 17.4%。通常，腐蚀电位越趋于正，腐蚀电流密度就越小，材料的抗腐蚀性能则越强。因此，添加 Y 或 Ca 后，合金的耐蚀性明显提高。

图 9 为实验镁合金腐蚀后的形貌。由图可见，ZK60A 合金的腐蚀物呈短棒状颗粒物，松散堆积，表面有较多微裂纹，裂纹宽度小于 1 μm。ZAMX6100 合金的表面形貌类似于 ZK60A 合金，但腐蚀颗粒物更细小，堆积更致密。ZAMW6100 合金的腐蚀物堆积疏松程度类似于 ZAMX6100 合金，但腐蚀膜龟裂明显比 ZK60A 合金严重。ZAMWX61000 合金腐蚀膜与 ZAMW6100 合金相似，但腐蚀膜龟裂严重程度略低于后者。

表 4 为实验镁合金腐蚀前后质量变化。由表中数据可知，ZK60A 合金腐蚀后质量损失最大，耐蚀性最差；ZAMWX61000 合金质量损失最小，仅为 ZK60A

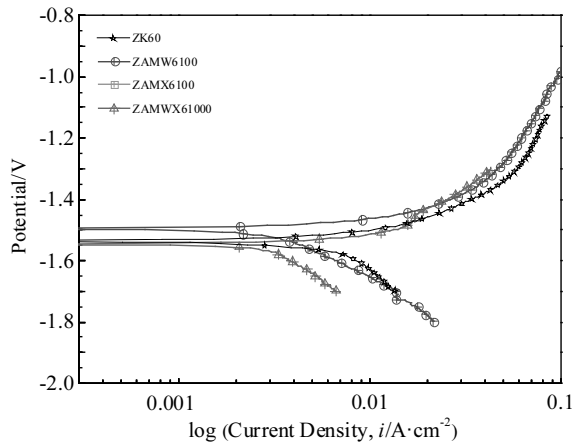


图 8 不同实验镁合金在 3.5% NaCl 水溶液中的极化曲线
Fig.8 Polarization curves of the as-extruded magnesium alloys in 3.5% NaCl solution

表 3 实验镁合金的腐蚀电位与电流密度

Table 3 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) deduced from potentiodynamic polarization curves

Sample	ZK-60A	ZAMX-6100	ZAMW-6100	ZAMWX-61000
Corrosion electric potential/V	-1.535	-1.536	-1.496	-1.553
Corrosion electric current density/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	8.592	0.908	3.424	1.496

合金的 1/10，耐蚀性最好；其余 2 种合金的耐蚀性与 ZAMWX61000 合金相当。

3 讨论

3.1 微量元素对合金的铸态组织影响

根据 Mg-Zn 二元合金相图，613 K(340 °C)时合金发生共晶反应，液相凝固成 α -Mg 和镁锌相，其中镁锌相成分为 $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ 相^[17]。添加 Al 后，Al 在 Mg 中的固溶度较大（共晶温度时饱和固溶度是 12.9%，质量分数），此时 ZAM610 合金中的 Al 基本上固溶于 α -Mg 基体，未能形成新相，因此 ZAM610 合金铸态组织中的第二相是 $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ 相。

通常可以借助电负性差值来判断元素间形成化合物的难易程度，电负性差值越大，元素间的结合力越大，就越容易形成化合物。Ca、Y、Mg、Al 和 Zn 的电负性分别为 1.0、1.22、1.31、1.61 和 1.65，因此， Al_2Ca 、 Al_2Y 相的形成相对容易。但已有研究表明^[21-24]，少量的 Ca(小于 1%，质量分数)加入到 AZ91 合金中，固溶于 β 相中，不形成新的相；而少量 Y 添加到含 Al 镁合金中就有 Al_2Y 相形成，这在含 0.11%~0.41%Y 的 AZ91-Ca-Y 合金、含 2%Y 的 AZ91D-Y 合金和含 0.5%~2%Y 的 AZ61-Y 合金中已验证。在本研究中，ZAMX6100 合金没有 Al_2Ca 相的原因应该是 Ca 的含量较低(0.5%)，而在含 Y 实验镁合金中形成 Al_2Y 相，这与已有研究一致。此外，Y、Ca 是 Mg 的表面活性

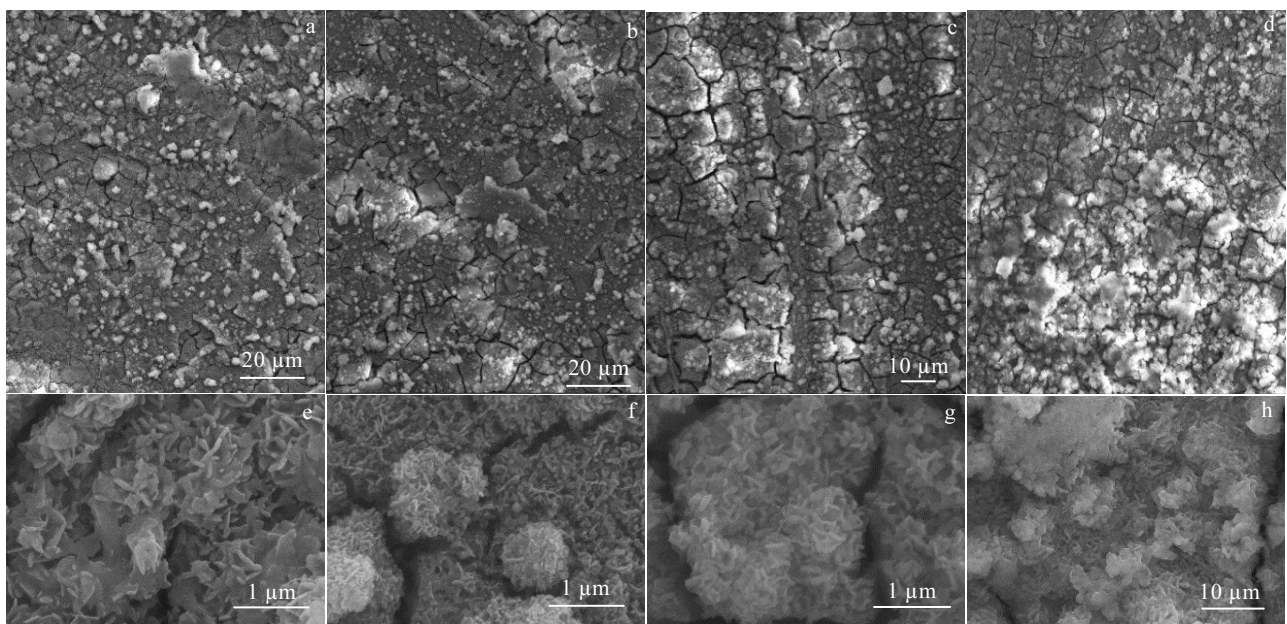


图 9 实验镁合金腐蚀后的形貌

Fig.9 SEM images of corrosion morphology of Mg alloys: (a, e) ZK60A, (b, f) ZAMX6100, (c, g) ZAMW6100, and (d, h) ZAMWX61000

表 4 实验镁合金的腐蚀前后的质量变化

Table 4 Mass loss of magnesium alloys after immersion in 3.5% NaCl solution for 5 h

Sample	ZK60A	ZAMX6100	ZAMW6100	ZAMWX61000
Initial mass/g	1.1975	1.2571	0.8221	0.8138
Mass after immersed/g	1.1985	1.2569	0.8228	0.8138
Mass without corrosion product/g	1.1501	1.2522	0.8148	0.8100
Corrosion velocity/mg·(cm ² ·h) ⁻¹	9.48	0.98	1.46	0.76

元素, 而且 Ca 容易与 Mg 形成离子键, 导致其原子扩散困难^[25]。因此, 当含 Ca 和/或 Y 的 Mg-Zn-Al 合金凝固时, Ca、Y 原子容易在固液相界面富集。Ca 元素在固液相界面富集, 导致液相中 Al、Zn 浓度的提高, 形成了 Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相和 Al₈Mn₅ 相, 同时抑制了 Mg₅₁Zn₂₀ 相的形成。Anyanwu 等人^[26]的研究结果也是如此。当 Y 在固液界面富集时, 合金液相中 Al 与 Y 形成 Al₂Y 相, 消耗了液相中 Al 和 Y 原子, 对 Mg₅₁Zn₂₀ 相的形成影响不大。在添加 Y+Ca 的 ZAMWX61000 合金中, 正是形成 Al₂Y 相大量消耗了 Al 原子, 导致 Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相没有出现。

合金凝固时 Ca、Y 原子在固液相界面富集, 造成固液界面前端熔体成分过冷^[27], 阻碍了 α-Mg 相长大, 使得铸态晶粒细化, 这对后续变形时晶粒细化有利。

此外, Y 的加入对合金铸态组织细化也有促进作用。含 Y 镁合金在凝固过程中先析出具有面心立方结构的 Al₂Y 相, 该相可以成为衬底相促进 α-Mg 形核。因为新生成相在衬底相上能够形核的一个重要因素是两相之间低指数晶面的错配度达到小于 15% 的条件。根据 Bramfitt 建立的二维点阵错配度模型^[28], 错配度的计算公式为:

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \left(\left| \frac{d_{[uvw]_s} \cos \theta - d_{[uvw]_n}}{d_{[uvw]_n}} \right| / 3 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, (hkl)_s 是基底的低指数晶面, (hkl)_n 为新生相晶核的低指数晶面, [uvw]_s 为 (hkl)_s 晶面的低指数晶向, [uvw]_n 为 (hkl)_n 晶面的低指数晶向, d_{[uvw]_s} 和 d_{[uvw]_n} 为沿 [uvw]_s 和 [uvw]_n 晶向的阵点间距, θ 为 [uvw]_s 和 [uvw]_n 之间的夹角。非均质形核时若两相之间点阵错配度 δ ≤ 15%, 衬底相可作为新生相的有效结晶核心。由于 Al₂Y 的(100) 面、(110) 面、(111)面与 Mg 的(0001) 面的点阵错配度均小于 15%, 因此 Al₂Y 相可以成为 α-Mg 的有效形核核心, 增加了 α-Mg 的形核率, 有利于细化合金铸态组织。

3.2 微量元素对合金的挤压组织影响

从 Mg-Zn-Al 三元合金系 335 °C 时在富 Mg 端的等温截面获知^[29], 在该三元合金系的富 Mg 端只有一个由 α-Mg、Al₅Mg₁₁Zn₄ 和 MgZn 相组成的三相区, 由

此可见 Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相属于亚稳定相。均匀化处理后, 只有高熔点的 Al₂Y 相和 Al₈Mn₅ 相存在, Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相和 Mg₅₁Zn₂₀ 相基本溶入基体。

ZAM610 合金挤压组织中只有少量 Al₈Mn₅ 相, 这些相可以钉扎晶界的滑动, 有利于晶粒细化。但因为数量较少, 细化晶粒的效果不显著。

添加 Ca 和/或 Y 后, 合金中析出相数量大增。细小的析出相具有很强的 Zener 阻滞(Zener 钉扎)作用, 即限制晶界迁移能阻止晶粒长大。根据 Zener 阻滞理论, 对于一定尺寸的晶粒, 当晶粒长大驱动力与颗粒诱发钉扎力平衡时, 晶粒长大就停止^[30]。Zener 钉扎发挥作用的晶粒直径(D_z)可表达为:

$$D_z = 4r/3f \quad (2)$$

式中, f 和 r 是钉扎颗粒的体积分数和平均半径。

合金动态再结晶过程分为形核和长大两阶段, 在晶粒长大时, 当晶粒直径 D > D_z 时, Zener 钉扎起作用, 但当 D < D_z 时不起作用。挤压态 ZAMX6100 合金有动态析出的 MgZn₂ 相和 Al₈Mn₅ 相, 而 ZAMW6100 合金和 ZAMWX61000 合金中只有 Al₂Y 相和 Al₁₀Mn₂Y 相。从数量来看, MgZn₂ 相最多, 其次是 Al₂Y 相, Al₈Mn₅ 相和 Al₁₀Mn₂Y 相占很小比例; 从尺寸看, MgZn₂ 相只有十多纳米, 其它相介于亚微米和微米之间。因此, MgZn₂ 相的 Zener 发挥作用的晶粒直径最小, 即对再结晶晶粒长大的钉扎作用最为强烈, 这导致了 ZAMX6100 合金动态再结晶晶粒尺寸最为细小。由于 ZAMX6100 合金组织中有大量变形带组织, 使得合金的平均晶粒尺寸增加。相比于 ZAMX6100 合金, ZAMW6100 合金中的动态再结晶晶粒稍大, 但由于 ZAMW6100 合金中没有变形带, 故其平均晶粒尺寸小于 ZAMX6100 合金。ZAMWX61000 合金由于 Al₂Y 相和动态析出 MgZn₂ 相的叠加作用, 其再结晶晶粒尺寸较小, 而其变形带组织的数量和尺寸小于 ZAMX6100 合金, 导致该合金的平均晶粒尺寸是 4 种实验镁合金中最小的。

ZAMW6100 合金中 Al₂Y 相属于刚性颗粒, 很难塑性变形, 其沿挤压方向分布, 导致 Al₂Y 相附近形成变形区域。这个变形区域适合于动态再结晶晶粒形核, 也就是颗粒促进形核(PSN)^[31]。大量 Al₂Y 相的存在是

ZAMW6100 合金中没有变形带, ZAMWX61000 合金中变形带组织数量少、尺寸小的原因。因为 Al_2Y 相及其周边的动态再结晶区出现在合金晶粒内部, 抑制了变形带组织的形成。

4 种实验镁合金中, ZAMX6100 合金的组织峰值强度最小, 这是因为加 Ca 引起了动态析出, 细小析出颗粒的钉扎效应, 细化了合金再结晶晶粒, 降低了该区域的组织强度。

3.3 微量元素对合金的力学性能影响

细晶强化和析出强化是镁合金的有效强化手段。依据 Hall-Petch 关系, 晶粒越细小, 强韧化效果越好。挤压态 ZAM610 合金的平均晶粒尺寸为 $5.64 \mu m$, 添加微量元素后, 合金的平均晶粒尺寸下降到 $2.15 \mu m$ 以下, 减小了 60% 以上, 合金的强韧性得到了明显提高。

相比于 ZAM610 合金, 添加 Ca、Y 后合金内有大量的析出相, 这些析出相阻碍位错运动, 有利于合金强度的提高。合金获得的强化效果受析出相的尺寸、数量和分布特点影响, 通常, 析出相尺寸小、数量多, 呈弥散分布, 有利于阻碍位错的运动, 强化效果就好^[32]。而大尺寸析出相往往成为裂纹的形核点, 对合金的韧性不利^[33]。

ZAMX6100 合金的强度高于 ZAMW6100 合金, 主要原因有两个: 一方面是 ZAMX6100 合金虽然平均晶粒尺寸大于 ZAMW6100 合金, 但其再结晶晶粒的尺寸比后者小。另一方面, ZAMX6100 合金内有大量纳米级 $MgZn_2$ 相, 其尺寸小于 Al_2Y 相, 数量远大于 Al_2Y 相, 且呈弥散分布。此外, ZAMX6100 合金内存在着较多的变形带, 与细小的再结晶晶粒组成了双模态组织, 其对位错运动的阻碍作用明显好于 Al_2Y 相, 而且变形带不同于 Al_2Y 刚性粒子, 在能够承受一定的变形, 使得合金的强度和韧性同步提高。Du 等^[34]采用半连续铸锭热挤压法制备的 Mg-2.5Zn-0.3Ca-0.4La (质量分数, %) 合金, 具有由细小动态再结晶晶粒和变形带组成的双模态组织, 合金的屈服强度、极限抗拉强度和断后延伸率分别为 325 MPa、341 MPa 和 15%^[34]。

3.4 微量元素对合金腐蚀性能的影响

合金元素改变基体和第二相的特性, 从而影响镁合金的腐蚀性能。一方面, 合金元素以溶质原子形式溶入基体中, 改变基体的电极电位; 另一方面, 不同合金元素形成的第二相特性差异较大, 对镁合金的腐蚀行为产生强烈干扰^[35,36]。

腐蚀电位表示金属电极的热力学状态和表面状态, 可反映合金的腐蚀倾向, 腐蚀电流密度反映腐蚀速度^[37]。添加 Ca 后, ZAMX6100 合金的腐蚀电位与 ZK60A 合金相当, 但腐蚀电流密度大幅度小于 ZK60A 合金。已有研究表明, 合金内析出大量细小的第二相,

有利于提高合金的耐蚀性^[38]。因为细小的第二相颗粒虽然无法阻碍腐蚀, 但作为合金内微腐蚀电偶的阴极, 由于数量极多, 可以使局部腐蚀转变成均匀的腐蚀。ZAMX6100 合金的腐蚀产物细小, 堆积致密, 对基体保护效果好, 可以有效阻碍腐蚀的连续进行。挤压态 ZAMX6100 合金内部大量纳米级 $MgZn_2$ 相的存在, 导致其腐蚀电流密度急剧减小。

ZAMW6100 合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度均小于 ZK60A 合金, 表明 ZAMW6100 合金的耐蚀性好于 ZK60A 合金。张明等人^[39]在研究中认为, 由于含 Y 镁合金的电荷转移电阻高于基体镁合金, 因此稀土 Y 增加了镁合金的腐蚀反应阻力。已有研究表明, 稀土元素可以增加合金基体的电极电位, 且与氧的亲合力较大, 会优先在合金表面与氧生成化学活性较低的氧化物, 该氧化物对 NaCl 腐蚀介质不敏感, 可以起到钝化膜的作用, 在外层的 $Mg(OH)_2$ 溶解后对合金表面有较强的保护作用^[40]。另外, Y 属于表面活性元素, 部分 Y 元素也会扩散到表面膜中以氧化物的形式存在, 同样可以提高合金的耐腐蚀性能。

ZAMWX61000 合金的微观组织与 ZAMX6100 合金相似, 拥有较好的耐蚀性能。但由于 Y 元素的添加, 使得合金基体的腐蚀反应阻力大于 ZAMX6100 合金, 对其耐蚀性的提高极为有利, 因此, ZAMWX61000 合金腐蚀后质量损失最小。

4 结 论

1) ZAM610 合金铸态组织由 α -Mg、 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相和少量 Al_8Mn_5 相组成; 添加 Ca 后, $Mg_{32}(AlZn)_{49}$ 相替代了 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相; ZAMX6100 合金铸态组织包括 α -Mg、 Al_8Mn_5 相和 $Mg_{32}(AlZn)_{49}$ 相; ZAMW6100 合金的组织成分和 ZAMWX61000 合金相同, 由 α -Mg、 $Mg_{51}Zn_{20}$ 相、 Al_2Y 相以及少量的 $Al_{10}Mn_2Y$ 相组成。

2) 挤压变形促使动态再结晶发生, 动态析出的 $MgZn_2$ 相具有很强的 Zener 阻滞作用, 抑制了晶粒长大, ZAMWX61000 合金平均晶粒尺寸最小, 为 $1.35 \mu m$ 。添加 Y 或和 Ca, 对 Mg-Zn-Al 合金具有良好的晶粒细化作用, 其中混合添加 Y+Ca 的细化效果好于单独添加。

3) 含 Ca 镁合金挤压变形后形成了由细小动态再结晶晶粒和粗大变形带组成的双模态挤压组织, 加 Y 合金中 Al_2Y 相促进再结晶形核, 导致变形带数量减少。单独添加 Ca 的强化效果好于添加 Y 或 Y+Ca。与 ZK60A 合金相比, ZAMX6100 合金的抗拉强度提高了约 50 MPa, 屈服强度提高了约 90 MPa, 断后延伸率提高了约 2 倍。

4) 添加 Ca 的 ZAMX6100 合金的腐蚀电流密度最

小, ZAMWX61000 合金的腐蚀速率最低, 耐蚀性提高的原因是大量动态析出的 MgZn₂ 相阻碍了腐蚀的连续进行, 而稀土 Y 元素提高了合金基体的腐蚀反应阻力。

参考文献 References

- [1] Huang Yuanding, Gan Weimin, Kainer Karl Ulrich *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2014, 2: 1
- [2] Xu C, Zheng M, Xu S *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 643: 137
- [3] Hu Yaobo(胡耀波), Yang Shengwei(杨生伟), Yao Qingshan(姚青山) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 135
- [4] Bhattacharjee T, Nakata T, Sasaki T T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 90-91: 37
- [5] Coy A E, Viejo F, Skeldon P *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 3896
- [6] Wang Rong(王荣), Le Qichi(乐启炽), Wang Engang(王恩刚) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(4): 75
- [7] Masoumi M, Pekguleryuz M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2011, 529: 207
- [8] Langelier B, Nasiri A M, Lee S Y *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 620: 76
- [9] Hänzi A C, Sologubenko A S, Gunde P *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2012, 92: 417
- [10] Somekawa H, Mukai T. *Materials Science & Engineering A*[J], 2007, 459: 366
- [11] Kim D W, Suh B C, Shim M S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2013, 44: 2950
- [12] Hu Guangshan, Xing Bo, Huang Fengli *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 689: 326
- [13] Chino Y, Sassa K, Mabuchi M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2009, 513-514: 394
- [14] Homma T, Mendis C L, Hono K *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527: 2356
- [15] Homma T, Hinata J, Kamado S. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2012, 92: 1569
- [16] Wan Xiaofeng, Sun Yangshan, Xue Feng *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20: 757
- [17] Park S S, Bae G T, Kang D H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2007, 57: 793
- [18] Zhang L N, Jia R L, Li D *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31: 504
- [19] Du Y Z, Qiao X G, Zheng M Y *et al.* *Materials and Design*[J], 2016, 98: 285
- [20] Chen Zhenhua(陈振华). *Wrought Magnesium*(变形镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [21] Li Peijie, Tang Bin, Kandalova E G. *Materials Letters*[J], 2005, 59 (6): 671
- [22] Yang Gencang(杨根仓), Fan Jianfeng(樊建锋), Li Youjie(李佑杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1400
- [23] Zude Zhao, Qiang Chen, Yanbin Wang *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 515: 152
- [24] Chen Jun(陈君), Li Quanan(李全安), Zhang Qing(张清). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2015, 33(4): 449
- [25] Liu Guili(刘贵立). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(2): 1043
- [26] Anyanwu I A, Kamado S, Honda T *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2000, 350-351: 73
- [27] Li Shuangshou, Tang Bin, Zeng Daben. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 437: 317
- [28] Li Jianhong(李建宏), Li Quan'an(李全安), Xie Jianchang(谢建昌) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2008, 29(4): 79
- [29] Ren Yuping, Sun Shineng, Wang Liqing *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24: 3405
- [30] Rollett A, Humphreys F, Rohrer G S *et al.* *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2004
- [31] Bohlen J, Nürnberg M R, Senn J W *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 2101
- [32] Nie J F. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1009
- [33] Park S H, Jung J G, Yoon J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 626: 128
- [34] Du Y Z, Qiao X G, Zheng M Y *et al.* *Materials and Design*[J], 2015, 85: 549
- [35] Zhang Jinghuai, Wang Jun, Qiu Xin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464: 556
- [36] Liu Wenjuan, Cao Fahe, Chang Linrong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51(6): 1334
- [37] Chu F Q, Wang G P. *Journal of International Stomatology*[J], 2010, 37(2): 189
- [38] Lu Sheng(芦笙), Qi Ying(祁英), Wang Zexin(王泽鑫) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2009, 38 (8): 132
- [39] Zhang Ming(张明), Jia Ruiling(贾瑞灵), Zhang Guilong(张贵龙) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3309
- [40] Liu W J, Cao F H, Jia B L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 639

Effect of Ca and Y on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Properties of Mg-6Zn-1Al Alloy

Wang Rong^{1,2}, Le Qichi¹, Wang Engang¹, Cui Jianzhong¹, Ren Zheng², Cheng Xiangyu², Zhu Xiurong²

(1. Key Lab of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. China North Material Science and Engineering Technology Group, Ningbo 315103, China)

Abstract: The effect of trace addition of Ca and Y on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg-6Zn-1Al alloy were investigated. The results show that the second phase in the as-cast ZAM610 alloy consists of α -Mg, $Mg_{51}Zn_{20}$ and a small amount of Al_8Mn_5 phases. The $Mg_{51}Zn_{20}$ phase in the as-cast alloy is substituted by $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ with Ca addition. α -Mg, $Mg_{51}Zn_{20}$, Al_2Y and a small amount of $Al_{10}Mn_2Y$ phases are found in the Y-containing alloys. Y or/and Ca addition refines markedly the recrystallized grains of the tested magnesium alloys, and the alloy of Y+Ca addition has the minimum grain sizes. In the Ca-containing alloy, $MgZn_2$ phase is dynamically precipitated during extrusion, which has strong effect of Zener retardation, and forms a double-mode microstructure composed of fine recrystallized grain and coarse deformation zone. ZAMX6100 alloy has the highest tensile strength, yield strength and elongation, which are 354 MPa, 313 MPa and 17.3%, respectively. In addition, Al_2Y phase in Y-containing alloy promotes recrystallization nucleation during deformation, resulting in a reduction of deformation bands. The improvement of mechanical properties of tested alloys after microalloying can be attributed to the refinement of dynamic recrystallization grains, the formation of Al_2Y phase particles and the dynamic precipitation of $MgZn_2$ phase. For corrosion resistance of the Ca-containing alloy, the raising reason is that a large amount of dynamically precipitated $MgZn_2$ phase prevents the continuous corrosion, while Y element improves the corrosion resistance of the alloy matrix.

Key word: Mg-Zn-Al alloy; microalloying; extrusion deformation; dynamic precipitation

Corresponding author: Le Qichi, Ph. D., Professor, Key Lab of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83683312, E-mail: qichil@mail.neu.edu.cn