

高 Ca 含量 Mg-13Zn-0.5Nd 合金组织与力学性能

张代东¹, 蔡彦岑¹, 时小宝¹, 房大庆¹, 原洪加¹, 柴跃生¹, 王 枫²

(1. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

(2. 古交市银河镁业有限公司, 山西 太原 030200)

摘 要: 以气体保护法制备的 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa (x=3, 4, 5, 6) 合金为研究对象, 通过光学金相显微镜、扫描电镜观察、能谱分析、XRD 物相分析以及硬度和常温力学性能测试, 研究了因含 Ca 量的不同对该类型合金显微组织和力学性能的影响。合金铸态组织主要由 α -Mg 基体相、 α -Mg+Mg₆Zn₃Ca₂ 共晶相以及第二相 Mg₂Ca 和 Mg₆Zn₃Ca₂ 组成, 随着含 Ca 量的增加, 晶粒明显细化。经 390 °C, 8 h 固溶处理和 240 °C, 8 h 人工时效处理后, 消除了共晶组织连续网状分布状态, 使更多的第二相析出且弥散分布, 提高了合金的常温力学性能。Ca 加入量为 4% 时, 合金在 T6 处理后表现出最好的综合力学性能, 峰值时效合金的屈服强度和抗拉强度达到 108 和 175 MPa, 伸长率为 6.10%, 该合金优异的力学性能主要是第二相强化和细晶强化的双重效果。

关键词: 高钙镁合金; 生长抑制因子; T6 处理; 非平衡凝固

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0119-05

镁合金作为 21 世纪最轻的金属结构材料, 具有低密度、高比强和比刚度、高阻尼性、易回收等优点, 在航空航天、汽车工业、交通运输、3C 产品、电子通讯、便携式计算机等行业得以广泛的应用^[1,2]。研究表明, 基于 Mg-Zn 系开发低成本镁合金潜力很大^[3]。而单纯 Mg-Zn 二元合金, 不仅力学性能较差而且易形成微孔和热裂纹, 通常通过合金化来改善其微观组织, 达到提高力学性能的目的^[4]。研究表明, Ca 是提高 Mg-Zn 系合金机械性能的重要元素^[5]。同时, 利用稀土元素在镁合金中表现出的独特性质, 添加稀土元素可以改善合金组织、净化合金熔体、增强合金耐腐蚀性能、提高合金常温及高温力学性能等^[6-8]。然而, 高 Ca 含量镁锌稀土合金尚未得到详细研究。

本实验设置了含 Ca 量不同的 4 组合金, 旨在研究高 Ca 含量对合金显微组织及力学性能的影响, 为今后制备高 Ca 含量 Mg-13Zn-0.5Nd 系铸造合金提供理论依据。

1 实 验

制备的合金原材料为纯镁锭 (99.9%)、纯锌锭 (99.9%) 以及 Mg-20Ca、Mg-20Nd 中间合金。在中频感应加热炉中熔炼, 通入高纯氩气进行气体保护。待纯镁锭完全熔化后, 依次加入纯锌锭与中间合金, 搅拌均匀, 后在 700 °C 下静置 20 min, 随后关闭电源

进行人工精炼, 待温度降低到 650 °C 时浇铸到金属模具中, 所得铸锭实际成分见表 1。

在各组铸锭同一位置上取样, 以保证待测试样冷却条件及成分相对均匀。采用快走丝电火花线切割, 制备尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm 的方形铸态试样, 按国标 GB/T16865-2013 制备拉伸试样。使用箱式电阻炉对铸态试样进行 T6 处理, 工艺为: 390 °C, 8 h 固溶处理+240 °C/8 h 人工时效处理, 后淬火。

铸态和时效态试样经打磨和抛光后, 用体积分数为 4% 苦味酸溶液 (1.5 g 苦味酸+25 mL 无水乙醇+5 mL 乙酸+10 mL 蒸馏水) 进行腐蚀, 在 S-5420 金相显微镜 (OM) 下进行金相观察与分析。使用配有能谱仪 (EDS) 的 HITACHI-S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察高倍显微组织。在配有 Cu 靶的 D/MAX-RB 型 X

表 1 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys (wt%)

x	Zn	Nd	Ca	Mg
3	13.12	0.52	3.19	Bal.
4	12.89	0.48	3.80	Bal.
5	12.78	0.48	4.91	Bal.
6	12.67	0.54	5.93	Bal.

收稿日期: 2017-01-27

基金项目: 山西省科技攻关项目 (20140321014-04)

作者简介: 张代东, 男, 1960 年生, 教授, 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: zhangdaidong139@sina.com

射线衍射仪 (XRD) 下进行物相分析。采用 SANS-CMT5105 电子万能材料试验机测量合金的常温力学性能, 每组测 3 个拉伸试样, 结果取其平均值。拉伸试样整体呈矩形, 其平行部分原始厚度 3 mm, 原始宽度 6 mm, 标距为 25 mm, 拉伸速度为 0.2 mm/min。最后, 使用 HXD-1000TM 维氏显微硬度仪测量时效处理后试样的表面硬度, 载荷为 0.98 N, 加载时间为 15 s, 每个试样测试 5 个点取平均值。

2 结果与分析

2.1 合金显微组织与细化机制

如图 1 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 系合金组织所示, 由 α -Mg 基体和沿枝晶间分布的黑色共晶组织组成, 晶内出现第二相。由图 1a 可知, 合金晶粒较大, 平均晶粒直径为 46 μm , 少量块状共晶组织分布在晶界处。含 Ca 量为 4%, 铸态组织如图 1b 所示, 晶粒尺寸均匀, 平均直径为 39 μm , 组织得到了细化。加入 5% 和 6% 的 Ca 后, 铸态组织分别如图 1c 和 1d, 组织得到了明显细化, 晶粒平均直径分别为 25 和 23 μm 。但晶界处的共晶组织明显增多, 并呈网状结构。

镁合金细化晶粒的过程中, 溶质元素的偏析能力与形核作用是两个必要因素^[9], 研究表明, Ca 元素有强烈的偏析能力, 而 Ca 元素的形核作用可以用生长抑制因子 (growth restriction factor, GRF) 表示^[10]:

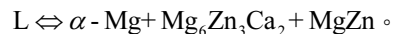
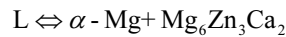
$$\text{GRF} = \sum_i m_i c_{o-i} (k_i - 1) \quad (1)$$

其中, m_i 为二元相图中液相线斜率, 合金中元素的原始含量用 c_{o-i} 表示, k_i 是溶质分配的系数, $m_i(k_i-1)$ 是元素的生长抑制系数。GRF 值反映了合金熔体中形成

稳定晶核的能力, 即 GRF 越大, 越容易形成形核核心。镁合金中 Ca、Zn 和 Nd 元素的生长抑制系数^[11]分别为 11.94、5.31 和 2.58。表 2 为含 Ca 量不同合金 GRF, 数值随含 Ca 量的增加而增加, 从理论上解释了加入高含量的 Ca 可促使合金晶粒细化的原因。

2.2 合金相组成分析

由图 2 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 系合金 XRD 图谱可知, 其中除 α -Mg 相外, 只存在 Mg_2Ca 相和 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相。并且这两相所对应峰的强度随含 Ca 量的增加而增大。根据衍射强度理论^[12]可知, 随含 Ca 量的增加, 更多的 Mg_2Ca 相和 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相在合金中生成。实际上, 根据 Mg-Zn-Ca 三元合金相图在 300 $^\circ\text{C}$ 等温截面图分析, 4 组不同成分合金均分布在 α -Mg+ $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 两相平衡区^[13]。合金在平衡凝固时应发生如下反应:



而实际上, 因本实验为研究高含量 Ca 对镁锌合金的影响, 需要抑制低熔点的 MgZn 相 (347 $^\circ\text{C}$)^[14] 生成, 因此, 在熔炼浇铸时未使用提前预热的金属铸模, 从而导致合金冷却速度过快而发生非平衡凝固。在这种条件下, 合金实际发生反应为:

$\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca}$, $\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 和 $\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2 + \text{Mg}_2\text{Ca}$ 。因此, 高 Ca 含量镁锌稀土合金在非平衡凝固时, 只会形成高熔点的 Mg_2Ca 相 (714 $^\circ\text{C}$)^[15], 并不会产生低熔点的 MgZn 相。

使用 SEM 二次电子像和 EDS 微区成分分析进一步确定合金中共晶组织形貌和第二相成分。图 3 为铸

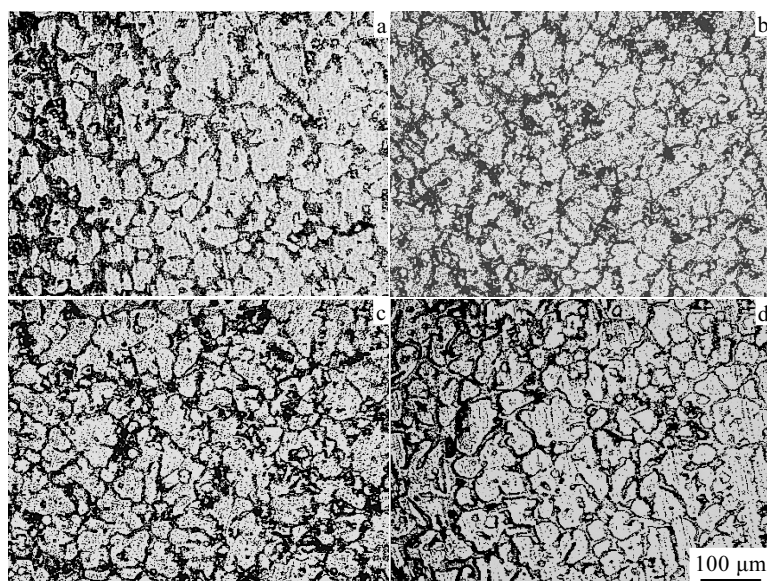


图 1 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金的显微组织

Fig.1 Optical microstructure of as-cast Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys: (a) x=3, (b) x=4, (c) x=5, and (d) x=6

表 2 各成分合金生长抑制因子

Table 2 GRF (growth restriction factor) of magnesium alloys

Alloy	GRF
Mg-13Zn-1Nd-3Ca	1.07
Mg-13Zn-1Nd-4Ca	1.19
Mg-13Zn-1Nd-5Ca	1.31
Mg-13Zn-1Nd-6Ca	1.43

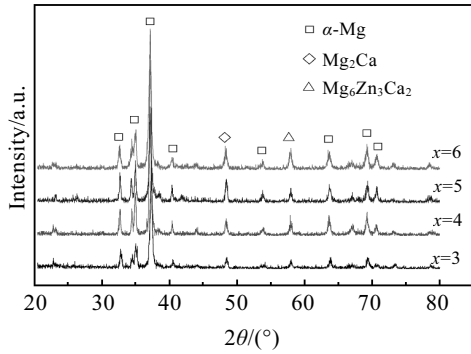


图 2 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloy

3a 所示, 有少量块状共晶组织分布在晶界处, 点 1 能谱分析结合 XRD 物相分析可知, 共晶组织由 α -Mg+ $Mg_6Zn_3Ca_2$ 组成。同时, 点 2 能谱分析表明, 晶内出现的块状第二相由 Mg、Zn、Ca 3 种元素组成, 同时结合 XRD 物相分析, 第二相成分为 Mg_2Ca 和 $Mg_6Zn_3Ca_2$ 。点 3 能谱分析表明, 仅有微量的 Ca 元素融入黑色的镁基体中。图 3b 所示, 含钙量增加到 4% 时, 块状 Mg_2Ca 和 $Mg_6Zn_3Ca_2$ 第二相减少, 共晶组织 (α -Mg + $Mg_6Zn_3Ca_2$) 增加, 由原先的块状变为杆状 (见图 3b 点 4)。随含 Ca 量的继续增加, 晶界处的共晶组织数量增多而且结成网状 (见图 3c 点 5)。当 Ca 含量增加到 6% 时, 共晶组织呈蜂窝状 (见图 3d 点 6), 结合相图及 XRD 分析, 该共晶组织由 α -Mg+ $Mg_6Zn_3Ca_2$ + Mg_2Ca 组成。而稀土元素并未分布在能谱点扫描的区域上。

许多研究者认为, 相间表面能 (相表面积与单位表面能的乘积) 是决定共晶组织形貌的主要因素。6% 合金共晶组织中新生的 Mg_2Ca 相增加了相表面积, 从而提高了相间表面能, 导致共晶组织形貌发生改变。

2.3 T6 处理对合金力学性能的影响

图 4 为 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 系合金经 390 °C, 8 h

态合金 SEM 图和 EDS 点扫描分析, 结果见表 3。如图

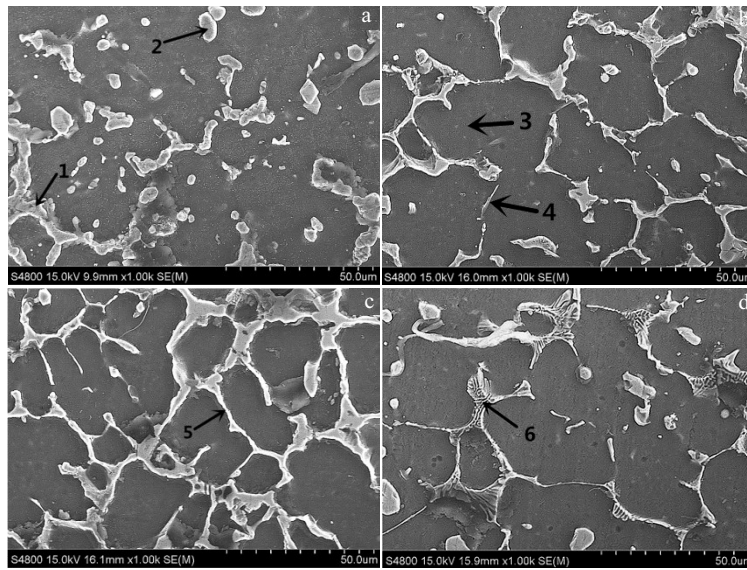


图 3 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金的 SEM 形貌及 EDS 分析位置

Fig.3 SEM morphologies and EDS points of as-cast Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys: (a) x=3, (b) x=4, (c) x=5, and (d) x=6

表 3 图 3 中 Mg-13Zn-0.5Nd+xCa 合金能谱分析

Table 3 EDS analysis of Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloy in Fig.3 (at%)

Test point	Mg	Zn	Ca
1	77.27	19.68	3.05
2	69.97	30.03	7.00
3	96.39	-	3.61
4	75.06	18.95	5.99
5	72.79	16.82	10.39
6	40.97	47.99	11.04

固溶处理和 240 °C, 8 h 人工时效处理后的显微组织。固溶处理使得合金中共晶组织与第二相大部分溶入基体, 网状结构随之消失。随后的时效处理使得 $Mg_6Zn_3Ca_2$ 相和 Mg_2Ca 相的脱溶, 在组织中均匀弥散地析出。

铸态试样经 390 °C, 8 h 固溶处理和 240 °C, 8 h 人工时效处理后, 时效硬化曲线如图 5。合金硬度随时效时间先上升后下降, 显示出典型的时效硬化特征。

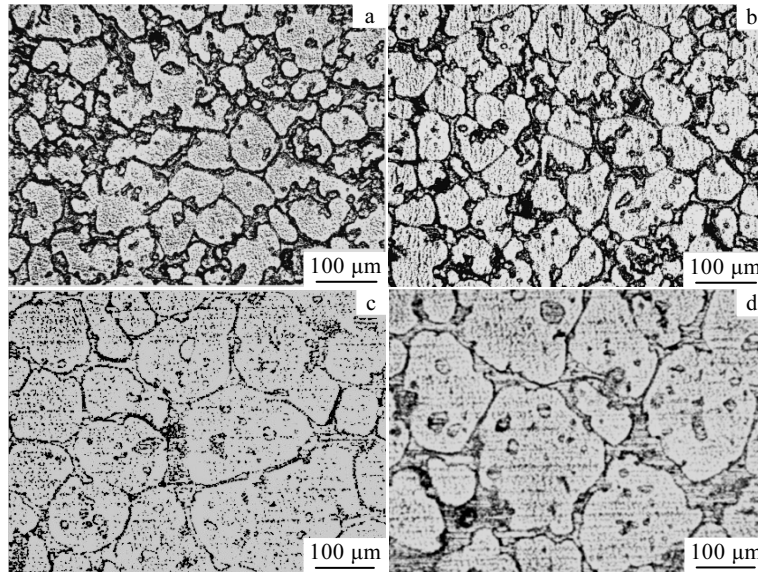


图 4 固溶时效态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金显微组织

Fig.4 Optical microstructures of aged Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys: (a) $x=3$, (b) $x=4$, (c) $x=5$, and (d) $x=6$

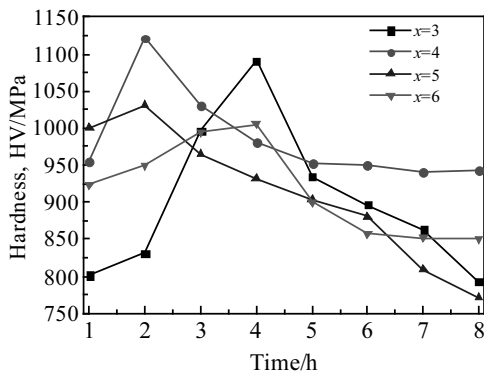


图 5 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa 合金时效硬化曲线

Fig.5 Hardness-aging time curves of as-cast Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys ($x=3, 4, 5, 6$)

4%Ca 合金与 5%Ca 合金时效 2 h 后，硬度达到峰值，分别 1040 和 1130 MPa，而 3%Ca 合金和 6%Ca 合金需要经过 4 h 时效后硬度才达到峰值硬度，分别为 1090 和 1000 MPa。T6 处理后，第二相 Mg_2Ca 和 $Mg_6Zn_3Ca_2$ 弥散分布在基体和晶界处。后随时效时间的增加，合金硬度下降，产生过时效，但 4%Ca 合金硬度下降趋势缓慢，时效前后硬度变化不大。

表 4 为不同含 Ca 量合金在两种状态下的室温力学性能。随含 Ca 量的增加，合金强度升高，塑性降低。铸态时，力学性能较差，主要表现为延伸率特别低（均小于 3%），但通过 T6 处理后，力学性能得到显著提高，其中 4%Ca 合金增幅最大，屈服强度，抗拉强度与延伸率分别增长 112%、90%和 180%。当 Ca 含量超过 4%

表 4 合金在室温下的拉伸性能

Table 4 Mechanical properties of the Mg-13Zn-0.5Nd-xCa alloys ($x=3, 4, 5, 6$) in the as-cast and aged state at room temperature

x	As-cast			As-aged		
	Yield strength/ MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/ %	Yield strength/ MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/ %
3	50	83	2.30	82	167	7.22
4	51	92	2.21	108	175	6.10
5	54	95	2.12	97	179	6.00
6	60	107	1.15	102	161	4.57

时，因大量连续析出的共晶组织分布在铸态合金的晶界处，导致力学性能下降和晶界脆化。因此合金力学性能的提高是细晶强化和第二相强化共同作用的结果。

3 结 论

1) 铸态 Mg-13Zn-0.5Nd-xCa ($x=3, 4, 5, 6$) 合金中只存在 α -Mg 基体相和 Mg_2Ca 、 $Mg_6Zn_3Ca_2$ 第二相，Nd 元素完全溶于镁基体中。随含 Ca 量的增加，铸态合金晶界逐渐形成网状，晶粒得到明显细化。

2) 随含 Ca 量的增加，合金中共晶组织的成分和

形貌都发生了改变。从少量块状共晶组织(α -Mg+ $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$)变为杆状共晶组织最后形成大量蜂窝状共晶组织(α -Mg+ $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ + Mg_2Ca)。

3) 合金在快速冷却时会发生非平衡凝固, 抑制低熔点的MgZn相生成, 促使高熔点的 Mg_2Ca 相生成, 该相有效的阻碍了晶界的迁移。

4) 铸态合金室温拉伸性能随含Ca量的增加而增加, 屈服强度和抗拉强度均分别可达50和80 MPa以上, 经过T6处理后, 综合力学性能提高明显, 其中Mg-13Zn-4Ca-0.5Nd合金力学表现最优异, 其屈服强度和抗拉强度分别可达108和175 MPa, 伸长率为6.10%, 2 h时效处理即可达到峰值硬度(1130 MPa), 并且随时效时间的延长, 硬度下降缓慢, 有较好的开发利用价值。

参考文献 References

- [1] Zhang Jin(张津), Zhang Zonghe(章宗和). *Magnesium Alloys and Application*(镁合金与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1
- [2] Chen Zhenhua(陈振华), Yan Hongge(严红革), Chen Jihua(陈吉华) et al. *Magnesium Alloys*(镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 14
- [3] Bett C J, Gibson M A, Venka T K et al. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(3): 193
- [4] He S M, Peng I M, Zeng X Q. *Materials Science & Engineering A*[J], 2006, 433(1-2): 175
- [5] Liu Shengfa(刘生发), Fang Xiaoming(范晓明), Wang Zhongfan(王仲范) et al. *Cast*(铸造)[J], 2003(4): 246
- [6] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earth*(稀土元素)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 475
- [7] Yu Kun(余琨), Li Wenxian(徐文献), Li Songrui(李松瑞) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造与有色合金)[J], 2001, 1: 41
- [8] Moreno I P, Nandy T K, Jones J W et al. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(8): 1029
- [9] Easton M, StJohn D. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1999, 30(6): 1613
- [10] Khomamzadeh F, Nami B, Khoshkhouel S et al. *Materials Science Forum*[J], 2005, 36(12): 3489
- [11] Dahle A K, Lee Y C, Nave M D et al. *Journal of Light Metals* [J], 2001, 1(1): 61
- [12] Zhou Yu(周玉). *Material Analysis Method*(材料分析方法)[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 79
- [13] Liu Zili(刘子利), Shen Yifu(沈以赴), Li Ziquan(李子全) et al. *Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 2004, 22(1): 146
- [14] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(仝健民), Tian Minbo(田民波) et al. *Foundation of Material Science*(材料科学基础)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 425
- [15] Zou H H, Zeng X Q, Zhai C Q et al. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2005, 392(12): 229

Effect of High Ca Content on Microstructure and Mechanical Property of Mg-13Zn-0.5Nd Alloy

Zhang Daidong¹, Cai Yancen¹, Shi Xiaobao¹, Fang Daqing¹, Yuan Hongjia¹, Chai Yuesheng¹, Wang Feng²

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Gujiao City Yin He Magnesium Co., Ltd, Taiyuan 030200, China)

Abstract: The Mg-13Zn-0.5Nd-xCa ($x=3, 4, 5, 6$) alloys containing high-calcium have been prepared under the protection of a mix gas atmosphere of Ar. The alloy composites were characterized by X-ray diffraction, optical metallurgical microscope, scanning electron microscope and mechanical property test. The effect of high Ca content on microstructure and mechanical properties of the alloy was investigated. The results show that the alloy is mainly composed of α -Mg matrix, α -Mg+ $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ eutectic phase and a few secondary phase ($\text{Mg}_2\text{Ca}+\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$) in as-cast state. The grain is extremely refined with the increase of Ca addition. After the solution treatment at 390 °C for 8 h and subsequent aging at 240 °C for 8 h, the alloy exhibits excellent mechanical properties. The optimum mechanical property of the alloy is obtained by 4% Ca addition after T6 heat treatment. The ultimate tensile strength, yield strength and elongation of the alloy at peak-aged state are 108 MPa, 175 MPa and 6.10% at room temperature, respectively. The good mechanical properties are mainly attributed to fine grain strengthening and second phase strengthening.

Key words: high-Ca magnesium alloy; growth restriction fractor (GRF); T6 heat treatment; no equilibrium cooling

Corresponding author: Zhang Daidong, Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: zhangdaidong139@sina.com