

Zn 元素对 Mg-6Al-2Nd-2Ca 组织和性能的影响

何翰霖, 王丽萍, 冯义成, 赵思聪, 王雷, 郭二军

(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 采用金属型重力铸造方法制备了 Mg-6Al-2Nd-2Ca 和 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 合金, 并对铸态合金进行均匀化处理和热挤压加工, 通过 OM、XRD、SEM、EDS、TEM 和万能试验机分析测试方法, 研究了 Zn 元素对 Mg-6Al-2Nd-2Ca 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明: Zn 元素的加入有助于细化晶粒, Zn 在合金中主要以固溶体的形式存在, 降低了 Al 在 α -Mg 基体中的固溶度, 生成更多的 Al-Nd 相。2 种合金经过均匀化处理后, 与铸态相比显微组织更加均匀, 第二相数量略有减少。经热挤压后, 2 种合金中的硬脆相被挤碎, 晶粒得到明显的细化, 力学性能明显提升, 在细晶强化、第二相强化的共同作用下 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 合金表现出优良的力学性能, 其抗拉强度、屈服强度和断后伸长率分别为 294.0 MPa、197.1 MPa、11.6%。

关键词: Mg 合金; Zn 元素; 热挤压; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3482-10

镁合金是在钢铁和铝合金之后发展起来的最轻的金属结构材料, 因其具有密度低、比强度和比刚度高、铸造成型性好、电磁屏蔽性好、易于切削加工等优良特性^[1], 使其在航空航天、3C (计算机、通信和消费电子产品) 产品和交通运输等领域应用广泛, 而且镁合金易于回收再利用, 提高了利用率, 被誉为“绿色工程材料”, 是 21 世纪的“时代金属”^[2,3]。合金化是有效改善镁合金性能的方法之一, 镁合金中常用的合金化元素主要有 Al、Ca、Zn、Mn、Si、Ag、Zr、Li 以及稀土 (RE) 元素, 合金化元素对镁合金的强化机制有固溶强化、弥散强化和析出强化等^[4-6]。Zn 元素在镁合金中有较高的固溶度, 在 340 °C 质量分数可达 6.2%, 因 Zn 价格适宜, 又可以消除镁合金中 Fe、Ni 等杂质元素引起的腐蚀, 常被用来提高镁合金耐腐蚀性能^[7]和力学性能^[8,9], 但 Zn 含量过多会导致显微疏松和热裂倾向, 对合金性能产生不利的影响^[10]。Mg-Al-Ca-RE 合金展现出良好的力学性能, 成为国内外研究的热点^[11-13]。冯义成^[14]等研究发现 Mg-Al-Nd-Ca 合金具有良好的综合性能, 因此, 本研究拟在 Mg-Al-Nd-Ca 合金基础上, 添加少量 Zn 元素, 进一步改善 Mg-Al-Nd-Ca 合金性能。

铸态合金的晶粒比较粗大, 并且因为存在成分偏析和非平衡结晶相, 使得合金组织分布不均匀, 性能较差。热挤压是目前常用且有效的改善合金性能的方法之一,

热挤压不仅能消除合金内部的铸造缺陷, 而且能够在挤压过程中发生动态再结晶、挤碎硬脆相, 使组织变得更加均匀、细小, 从而使合金力学性能得到提升^[15]。

铸造镁合金中加入的 Zn 含量过多容易使合金产生热裂倾向, 使合金铸造性能降低, 所以向镁合金中加入的 Zn 一般控制在 1% 左右^[10]。根据前期试验经验, 本研究采用金属型重力铸造方法制备了 Mg-6Al-2Nd-2Ca 和 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 2 种合金, 并对 2 种合金进行了均匀化处理和热挤压加工。通过光学显微镜 (OM)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、透射电镜 (TEM) 及万能试验机对铸态和挤压态的合金进行显微组织观察分析和力学性能测试分析, 对比分析研究了 Zn 对 Mg-6Al-2Nd-2Ca 合金显微组织和力学性能的影响规律。

1 实验

试验合金目标成分为 Mg-6Al-2Nd-2Ca (Z0) 和 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn (Z12), 其原材料采用纯镁 (纯度 $\geq 99.8\%$)、纯铝 (纯度 $\geq 99.8\%$)、纯锌 (纯度 $\geq 99.8\%$)、Mg-30Ca 中间合金、Mg-30Nd 中间合金。使用井式电阻炉和不锈钢坩埚对合金进行熔炼, 熔炼时通入 SF₆ 和 CO₂ 混合气体进行保护, 先放入纯镁和纯铝

收稿日期: 2021-09-10

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: 何翰霖, 男, 1994 年生, 硕士生, 哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040, 电话: 0451-86392518, E-mail: 1920200055@stu.hrbust.edu.cn

并撒入 RJ-2 型覆盖剂在 720 °C 下熔化, 随后将 Mg-Nd 中间合金、Mg-Ca 中间合金、纯锌依次加入, 保温 5 min 使中间合金熔化, 然后进行搅拌并静置保温 10 min, 最后扒渣浇注。浇注使用的金属型模具为圆柱形(尺寸为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$), 预热温度为 300 °C。将铸态试样覆盖混有硫化亚铁的石英砂中, 并放置在 420 °C 热处理炉中保温 8 h 进行均匀化处理。之后将其机械加工成 $\Phi 58 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的圆柱状试样进热挤压试验。为保证能顺利热挤压变形需要将试样放在箱式电阻炉里预热, 预热温度为 400 °C, 保温时长 30 min, 在热挤压温度 400 °C 的条件下, 使用卧式 X CJ300 挤压机进行挤压, 挤压杆的挤压速率为 2 mm/s, 挤压出的镁合金棒直径为 15 mm, 挤压比约为 16:1。

按标准金相制备方法和过程制备各种状态合金的金相试样, 使用 4% 硝酸乙醇溶液对铸态及均匀化处理的试样进行金相腐蚀, 使用苦味酸腐蚀剂(配比: 6 g 苦味酸+70 mL 乙醇+10 mL 乙酸+8 mL 去离子水)对热挤压态试样进行金相腐蚀, 制备用于显微组织观察的金相试样。采用 XD30M 型光学显微镜和 Apreo C 型扫描电子显微镜对制备的各种状态的金相试样进行显微组织观察分析, 并采用扫描电子显微镜(SEM)携带的 OXFORD 型能谱(EDS)仪分析物相的化学成分。通过 XPert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪对 2 种合金物相进行检测, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描速度为 5 °/min, 扫描角度为 10°~90°。采用截线法在每个试样的 5 张金相照片中测量试样平均晶粒尺寸。在 MST-200 型万能试验机上进行力学性能测试, 拉伸速率为 2 mm/min, 拉伸试样形状及尺寸如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

铸态 Z0 和 Z12 合金显微组织如图 2 所示。从图中可以看出 2 种合金组织形态相似, 主要由枝晶及枝晶间分布的第二相组成。第二相分布不均匀, 主要由沿晶界分布的骨骼状、片层状、针片状以及晶粒内部

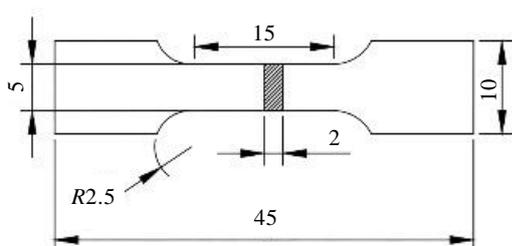


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Tensile sample size

颗粒状第二相组成。合金在凝固过程中, 颗粒状相优先形成并作为异质形核质点, α -Mg 以此为核心形核并长大, 同时向外排出多余的溶质原子, 当溶质原子的浓度在晶界上达到第二相形核所需浓度时, 第二相开始形核并长大, 最终形成第二相沿 α -Mg 晶界分布的微观结构。用截线法得出 Z0 合金与 Z12 合金的晶粒尺寸分别为 120.48 和 106.27 μm , 可见 Zn 元素的加入有助于细化晶粒。根据溶质原子的生长限制因子(GRF)公式^[16]:

$$GRF = \sum m_i c_{0i} (k_i - 1) \quad (1)$$

式中, m_i 为液相线的斜率, k_i 为平衡分配系数, c_{0i} 是溶质元素 i 的初始浓度。几种元素在镁合金中的 GRF 值^[17]分别为: $GRF_{Al}=4.32$ 、 $GRF_{Ca}=11.94$ 、 $GRF_{Nd}=3.56$ 、 $GRF_{Zn}=5.31$, 求得 2 种合金 GRF 值为: $GRF_{Z0}=56.920$, $GRF_{Z12}=63.292$ 。可见, GRF 值随着 Zn 元素的加入而增大。GRF 值越大, 在固液界面前沿产生的成分过冷越高, 过冷度的增大可以促进形核, 同时偏聚的溶质原子具有抑制晶粒长大的作用, 使晶粒得到细化^[18]。

图 3 为 2 种铸态合金 XRD 图谱。从图中可以看出 2 种合金中除了 α -Mg 基体的衍射峰外, 还有 Al_2Nd 相、 $Al_{11}Nd_3$ 相、 Al_2Ca 相和 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相的衍射峰, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相衍射峰的强度较低, 并未发现含 Zn 相的衍射峰。根据 XRD 图谱, Z12 合金比 Z0 合金 α -Mg 基体衍射峰略有偏移, 所以向合金中加入的 Zn 元素主要以固溶体的形式存在, 并没有与其他元素形成第二相。

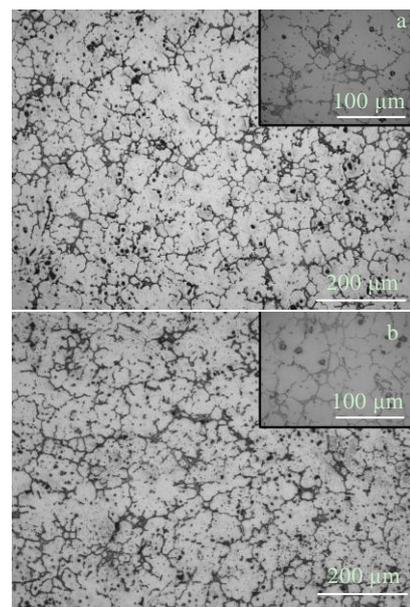


图 2 铸态 Z0、Z12 合金金相组织

Fig.2 Microstructures of as-cast Z0 (a) and Z12 (b) alloys

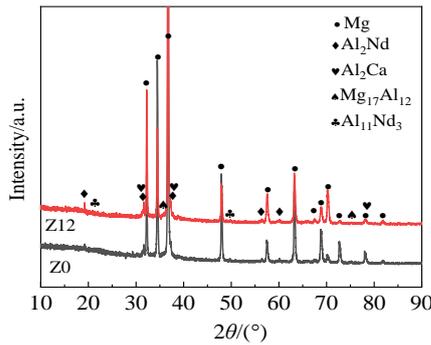


图 3 铸态 Z0、Z12 合金 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-cast Z0 and Z12 alloys

为进一步分析合金中第二相的形貌和组成，分别对 2 种铸态合金进行 SEM 观察和 EDS 分析，图 4 为 2 种铸态合金 SEM 组织，表 1 为 EDS 分析结果。结合 XRD 图谱可知 2 种合金中第二相主要有颗粒状的 Al_2Nd 相、针片状的 $Al_{11}Nd_3$ 相、骨骼状和片层状的 Al_2Ca 相。因为 Zn 的原子半径小于 Al，易于固溶到 $\alpha-Mg$ 基体中，降低 Al 在 $\alpha-Mg$ 中的溶解度^[19]。因此，Zn 元素的加入，导致液相中更多的 Al 与 RE 结合，形成了较多的高熔点 Al_2Nd 相， Al_2Nd 相与合金中的 Al 元素进一步发生反应转变为 $Al_{11}Nd_3$ 相，即 $3Al_2Nd+5Al \rightarrow Al_{11}Nd_3$ ^[20]，使 $Al_{11}Nd_3$ 相数量增加。同时合金的凝固过程为非平衡凝固，根据电负性的关系，在固液界面前沿 Al 与 Ca、Nd 分别形成稳定性更高的高熔点 Al-Ca 相、Al-Nd 相，这些相的析出也减小 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相的尺寸和数量^[21]。

2 种不同成分的合金经均匀化处理后的显微组织如图 5 所示。从图中可以看出 2 种合金经均匀化处理后与铸态相比合金组织分布变得更加均匀，晶界变得较细且清晰，分布在晶界上的第二相数量略有减少，偏析现象得到改善。同时观察到，因为 Zn 元素的加入，合金中生成更多的 Al-Nd、Al-Ca 高温稳定相，均匀化处理不能将这些相溶到基体中，所以 2 种合金经均匀化处理后显微组织中第二相的数量略有不同，

Z12 合金比 Z0 合金显示出更多的第二相。

Z0 和 Z12 合金均匀化处理后的 SEM 组织及 EDS 元素面扫描如图 6 所示（EDS 面扫描分析为均匀化处理后 Z12 合金）。颗粒状的 Al_2Nd 相分布在晶粒内部，骨骼状及片层状的 Al_2Ca 相分布在晶界处，针片状的 $Al_{11}Nd_3$ 相穿过晶界或沿晶分布。经均匀化处理后部分 Al_2Ca 、 $Al_{11}Nd_3$ 相发生断裂，甚至分解现象， Al_2Nd 相没有变化， $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相基本消失。

热挤压态 Z0 和 Z12 合金横向显微组织如图 7 所示。从图中可以看出与铸态和均匀化处理相比 2 种合金经热挤压后晶粒尺寸明显减小，晶粒由枝晶转变为等轴晶，分布在晶界上的第二相经过热挤压后被挤碎，其尺寸明显减小。但分布在晶粒内部的颗粒相没有被挤碎，其形貌和尺寸基本没有发生变化，经热挤压后主要分布在晶界上。

热挤压态 Z0 和 Z12 合金横向 SEM 组织如图 8 所示（EDS 面扫描分析为热挤压态 Z12 合金）。与铸态

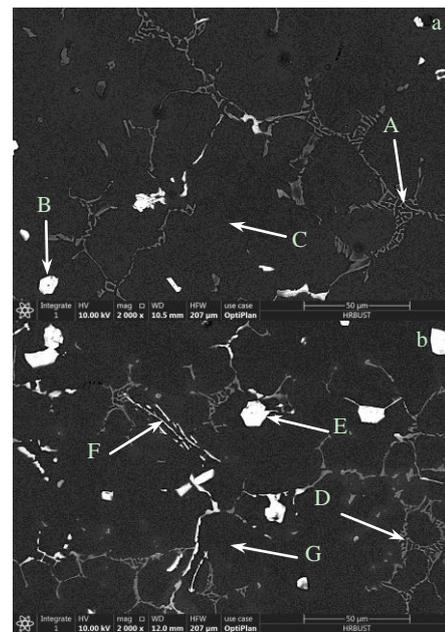


图 4 铸态 Z0、Z12 合金 SEM 组织

Fig.4 SEM microstructures of as-cast Z0 (a) and Z12 (b) alloys

表 1 图 4 中铸态 Z0、Z12 合金不同标定位置的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of different locations for as-cast Z0 and Z12 alloys in Fig.4 (at%)

Alloy	Location	Mg	Al	Ca	Nd	Zn
Z0	A	19.46	56.23	23.59	0.72	-
	B	6.23	64.62	0.96	28.19	-
	C	98.26	1.74	0.00	0.00	-
Z12	D	53.07	32.76	12.83	0.18	1.16
	E	9.41	59.58	0.95	28.42	1.64
	F	20.23	62.31	0.27	16.13	1.06
	G	98.08	1.35	0.00	0.00	0.57

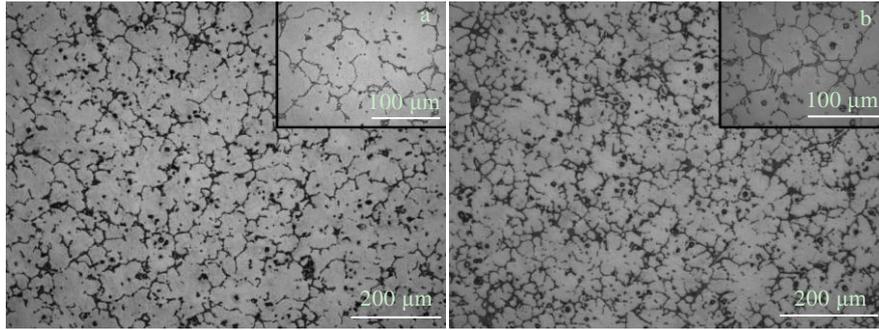


图 5 Z0、Z12 合金均匀化处理后金相组织

Fig.5 Microstructure of Z0 (a) and Z12 (b) alloys after homogenization treatment

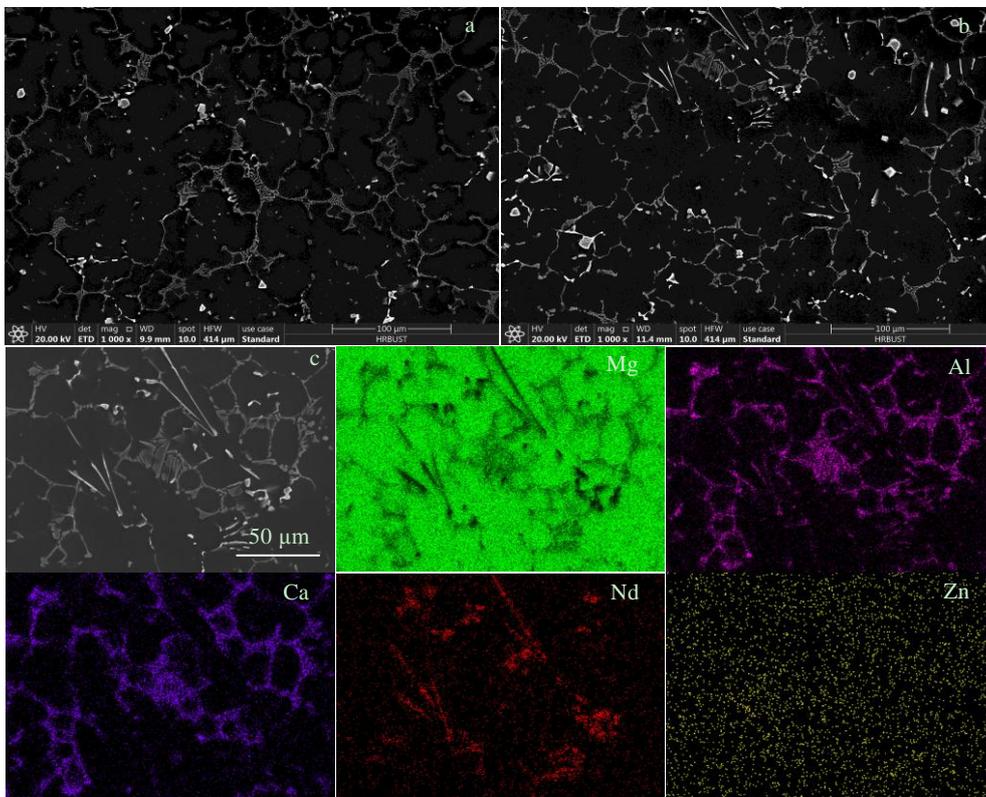


图 6 Z0、Z12 合金均匀化处理后 SEM 组织及 Z12 合金的 EDS 元素面扫描分析

Fig.6 SEM microstructures of Z0 (a) and Z12 (b) alloys after homogenization treatment; EDS element mappings of Z12 alloy (c)

及均匀化处理后相比 2 种合金热挤压后显微组织分布更加均匀。经过热挤压后颗粒状的 Al_2Nd 相没有发生破碎, 尺寸和形貌基本没有变化, 但与铸态和经均匀化处理的组织相比, Al_2Nd 相由热挤压之前分布在晶粒内部转变为热挤压之后分布在晶界上; 而分布在晶界上的骨骼状和片层状的 Al_2Ca 相明显被挤碎, 尺寸明显减小, 并且其形貌由骨骼状和片层状转变为颗粒状; 此外, 在铸态和均匀化处理合金的显微组织中存在的针片状

$Al_{11}Nd_3$ 相在热挤合金显微组织中没有观察到, 针片状的 $Al_{11}Nd_3$ 相经过热挤压后可能发生扭转、折断或被挤碎并转变为颗粒状, 与被挤碎的 Al_2Ca 相形态相似, $Al_{11}Nd_3$ 相由热挤压之前穿过晶界和沿晶界分布 2 种状态转变为挤压之后分布在晶界上。Zn 元素分布较为均匀, 主要固溶到基体中。热挤压态 Z12 合金相比热挤压态 Z0 合金显示出更多的第二相, 与铸态及均匀化处理后第二相数量的变化趋势保持一致。

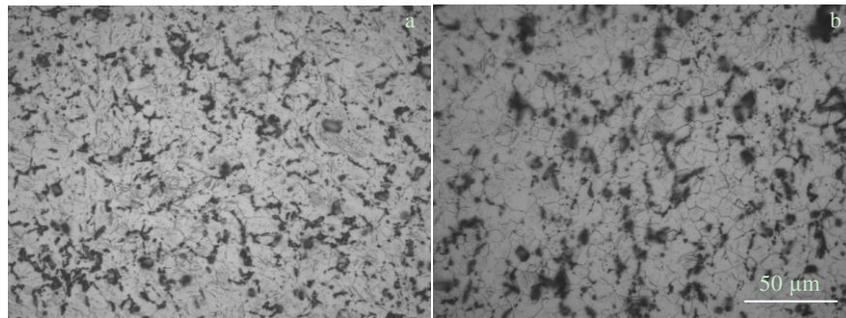


图 7 热挤压态 Z0、Z12 合金横向金相组织

Fig.7 Transversal microstructures of hot-extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys

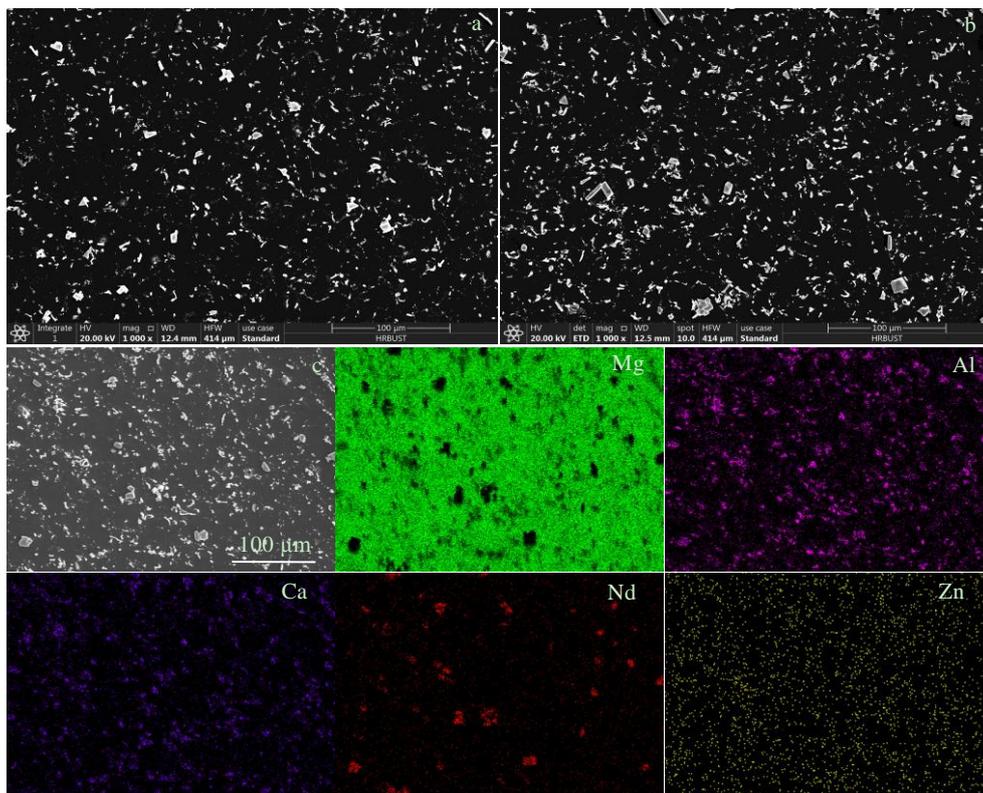


图 8 热挤压态 Z0、Z12 合金横向 SEM 组织及 Z12 合金 EDS 面扫描分析

Fig.8 SEM transversal microstructures of hot-extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys; EDS element mappings of Z12 alloy (c)

热挤压态 Z0、Z12 合金纵向金相组织如图 9 所示。从图中可以看出，合金经过热挤压后被挤碎的第二相沿挤压方向呈流线状分布，组织中存在完全再结晶的等轴晶粒和未再结晶的晶粒 2 种形态。挤压过程中发生的动态再结晶使晶粒得到有效的细化。

图 10 为 2 种合金晶粒度统计柱状图。从图中可以看出经热挤压后 Z12 合金晶粒尺寸分布主要集中在 4~8 μm 之间，与 Z0 合金相比晶粒尺寸更加均匀。经热挤压后 Z0 合金平均晶粒尺寸为 9.39 μm，Z12

合金平均晶粒尺寸为 6.03 μm，尺寸变化趋势与铸态组织中晶粒尺寸变化一致。这是因为，在热挤压过程中所产生的应变具有不可逆性，同体积下晶粒越细小越能得到更多的晶界，随着挤压的进行，产生大量位错，当达到一个临界值时晶界扭曲变得强烈，为动态回复与动态再结晶提供了驱动力^[22]。此外，Z12 合金中 Zn 原子降低了 Al 在 α-Mg 中的固溶度，使得 Al 与 Ca 和 Nd 形成更多高熔点第二相，并且这些第二相经过均匀化处理后并不能固溶到基体

中, 有效增加了第二相粒子数量, 经热挤压后产生很多细小颗粒相, 这些颗粒相可作为动态再结晶的晶核, 提高形核率, 从而获得细小且均匀的动态再结晶晶粒^[23,24]。同时观察到位于颗粒相周围的晶粒尺寸小于没有颗粒相区域的晶粒尺寸, 这说明在挤压过程中第二相粒子对动态再结晶起着重要的作用。因为本试验挤压比约为 16:1, 可获得相对较大的变形程度。在挤压过程中, 由于较大的应力集中, 针片状的 $Al_{11}Nd_3$ 相和粗大的 Al_2Ca 相逐渐被挤碎。这些破碎的颗粒相和 $\alpha-Mg$ 之间的变形不匹配, 阻挡位错, 导致颗粒之间的位错密度加大^[25], 细小破碎的颗粒相也可以起到钉扎作用, 阻碍位错的迁移, 当位错密度在颗粒相周围的某一位置达到临界值时, 这个位置就有可能形成新的晶粒。同时, 根据粒子激发形核机制 (PSN), 一定尺寸的破碎颗粒相可以作为动态再结晶的形核质点, 提高颗粒相与基体界面之间的形核率^[26,27]。此外, 在热挤压的过程中, 被挤碎的颗粒相也会对再结晶晶界的迁移产生钉扎作用。颗粒相的这种双重作用限制了再结晶晶粒的长大。所以, 在热挤压过程中发生动态再结晶

时, 靠近颗粒相的再结晶晶粒比远离颗粒相的再结晶晶粒尺寸要小。

挤压态 Z0 和 Z12 合金纵向 SEM 组织如图 11 所示 (EDS 面扫描分析为热挤压态 Z12 合金)。结合图 8 可知, 2 种合金横向和纵向显微组织中第二相形貌变化一致, 经热挤压后颗粒状的 Al_2Nd 相没有发生破碎, 其形貌基本没有变化, 但由热挤压前分布在晶粒内部转变为热挤压后分布在晶界上。针片状的 $Al_{11}Nd_3$ 相经过热挤压后被挤碎并转变为颗粒状, 由热挤压之前穿过晶界和沿晶界分布的 2 种状态转变为热挤压之后分布在晶界上。骨骼状和片层状的 Al_2Ca 相明显被挤碎, 尺寸明显减小, 并且其形貌转变为颗粒状。Zn 元素分布较为均匀, 主要以固溶体形式存在。

为了更清晰地表征热挤压态合金中的第二相, 热挤压态 Z12 合金的 TEM 照片及 SAED 花样如图 12 所示。图 12a 为 Al_2Nd 颗粒状相的 TEM 照片, 尺寸约为 1.5 μm , 通过其形貌尺寸和位向关系, 以及对其进行选区电子衍射 (SAED) 并对特征斑点进行标定, 确定该相为 Al_2Nd 相, 一定尺寸的 Al_2Nd 相可以作为异质形核质点, 对晶粒有细化作用^[28,29]。图 12b、12c 分别

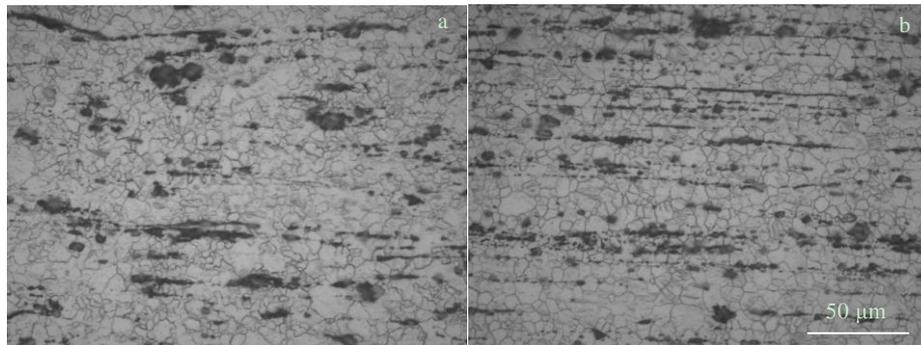


图 9 热挤压态 Z0、Z12 合金纵向金相组织

Fig.9 Longitudinal microstructures of hot-extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys

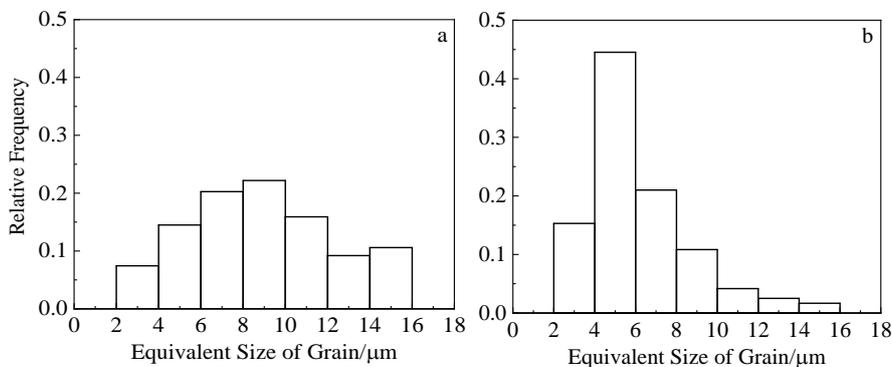


图 10 热挤压态 Z0、Z12 合金晶粒尺寸分布

Fig.10 Grain size distributions of hot extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys

为 Al_2Ca 相的 TEM 照片。图 12b 为暗场相照片，对其进行选区电子衍射 (SAED) 并对特征斑点进行标定，确定该相为 Al_2Ca 相，晶带轴方向为 [211]。可以观察到衍射斑点呈现出线形，结合其高分辨照片 12c 可见在 Al_2Ca 相上存在层错，同时在 Al_2Ca 相周围观察到位错堆积。Zhu^[30] 等也证实了这一点， Al_2Ca 相一方面可以阻挡位错滑移，使周围位错密度加大；另一方面 Al_2Ca 相的晶体结构为面心立方结构，位错和层错可以在 {111} 晶面上产生，引起塑性变形，局部应力集中得以消除，使材料有良好的断后伸长率。从图 12d TEM 照片中观测到了一种尺寸介于微米与亚微米之间的颗粒相，对其进行选区电子衍射 (SAED) 并对特征斑点进行标定，确定该相为 $MgZn$ 相，它可能是在挤压过程中从基体中析出的颗粒相，但因为其尺寸较小、数量较少并未被检测到。

2.2 力学性能分析

表 2 为铸态及热挤压态 Z0 和 Z12 合金的抗拉强度、屈服强度及断后伸长率。可见，2 种状态下含 Zn 元素的合金强度均高于未含 Zn 元素的合金。经热挤压后的 2 种合金无论是屈服强度、抗拉强度还是断后伸长率都显著高于铸态合金。热挤压态 Z12 合金的抗拉强度为 294.0 MPa、屈服强度为 197.1 MPa、断后伸长率为 11.6%，综合性能最好。

热挤压态 Z12 合金具有良好的力学性能可归功于以下 4 个原因：(1) 经热挤压后晶粒得到明显的细化，

同体积下晶粒越细小越能获得更多的晶界，晶界的增加有助于阻碍位错运动，从而提高合金的强度。根据 Hall-Petch 公式可知晶粒尺寸与应力应变的关系^[31]：

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2} \quad (2)$$

式中， σ 为屈服强度、 σ_0 为晶格摩擦阻力、 k 为 Hall-Petch 系数、 d 为平均晶粒尺寸。铸态合金晶粒尺寸分别为 120.48 和 106.27 μm ，经热挤压后分别减小到 9.39 和 6.03 μm ，由公式可知，屈服强度与晶粒尺寸存在负相关的关系，即晶粒尺寸越小屈服强度越高。(2) 合金的力学性能和第二相的形状尺寸及数量有关系，细小的第二相可以通过阻碍位错运动和晶界滑移从而有效地强化合金。从图 2 中可以看出 2 种合金中存在大量位于晶界处尺寸较大的硬脆 Al_2Ca 相及少量的 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相，它们对合金的性能有不利的影响，而 Al_2Nd 和 $Al_{11}Nd_3$ 可起到阻碍位错和钉扎作用，对合金强度有强化作用。结合铸态侧面断口组织 (图 13a、13b) 可知，断裂行为主要为沿晶断裂，可以观察到一些破碎的 Al_2Ca 相，裂纹由此处萌生并扩展 (图 13a、13b 箭头所示)。从热挤压态侧面断口 (图 13c、13d) 可以看出，经热挤压后存在于铸态合金中尺寸较大的硬脆 Al_2Ca 相和针片状 $Al_{11}Nd_3$ 相被挤碎，变成细小的颗粒，对合金性能的不利影响减弱，同时细小的颗粒相在合金中均匀分布可以起到弥散强化的作用。弥散强化可由 Orowan 机制表示，如式(3)^[32]：

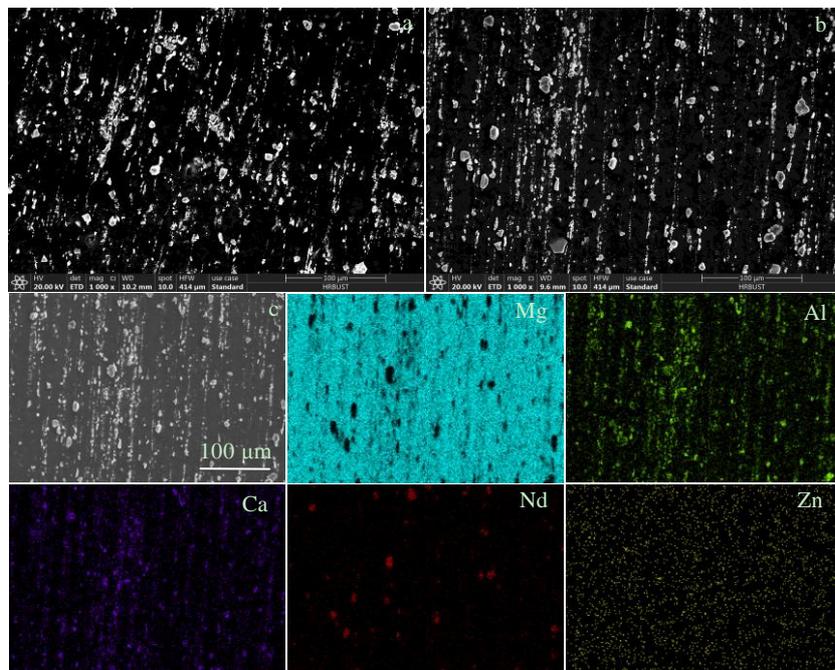


图 11 热挤压态 Z0、Z12 合金纵向 SEM 组织及 Z12 合金的 EDS 元素面扫描分析

Fig.11 SEM longitudinal microstructures of hot-extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys; EDS element mappings of Z12 alloy (c)

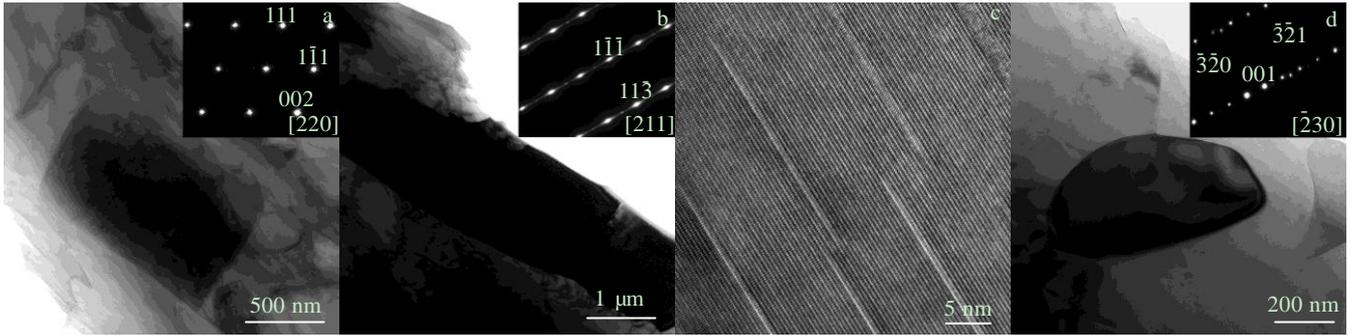


图 12 热挤压态 Z12 合金中第二相的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.12 TEM images and SAED patterns of the second phase in hot-extruded Z12 alloy: (a) Al₂Nd phase, (b) Al₂Ca phase, and (d) MgZn phase; (c) HRTEM image of Al₂Ca phase

表 2 铸态及热挤压态 Z0、Z12 合金抗拉强度、屈服强度及断后伸长率

Table 2 Ultimate tensile strength, yield strength and elongation of as-cast and hot-extruded Z0 and Z12 alloys

Alloys	State	UTS/MPa	YS/MPa	Elongation/%
Z0	As-cast	145.2	102.8	4.0
Z12	As-cast	155.6	119.2	5.6
Z0	Hot extrusion	272.9	191.7	8.0
Z12	Hot extrusion	294.0	197.1	11.6

$$\sigma_{sp} = \frac{Gb}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \ln \frac{d_p}{r_0} \quad (3)$$

式中, σ_{sp} 为屈服强度增量、 G 为剪切弹性模量、 b 为基体柏氏矢量、 d_p 为颗粒平均直径、 λ 为颗粒间距、 ν 为泊松比、 r_0 为位错核心半径。同时观察到断口附近的晶粒沿拉伸方向有所伸长, 存在第二相颗粒的晶界处可以观察到一些微裂纹 (图 13c、13d 箭头所示), 这是因为第二相和基体之间变形不匹配, 在第二相颗粒周围产生应力集中, 导致裂纹的形成, 随着变形的进行, 裂纹扩大, 最终发生断裂, 其断裂行为主要也是沿晶断裂。(3) 随着第二相粒子分布密度的增加, 第二相粒子与位错之间的相互作用变得更加强烈, 位错密度增加。根据 Bailey-Hirsch 公式^[33]:

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2} \quad (4)$$

式中, ρ 为位错密度、 G 为剪切模量、 b 为柏氏矢量、 α 为常数, 所以位错密度的增加能够使合金的力学性能得到提高。(4) 合金在热挤压前经过了均匀化处理, 组织变的均匀, 使合金中在晶界处偏析的 Zn 和 Al 元素以及 β -Mg₁₇Al₁₂ 相溶于 α -Mg 基体中。合金经热挤压后组织中的第二相分布更加均匀、细小, 使合金得到强化。

图 14 为铸态 Z0 合金和 Z12 合金断口 SEM 形貌。可见, 2 种合金的断口形貌基本一致, 主要由断裂的第二相和少量解理面组成, 断裂方式为解理断裂。在铸态的 2 种合金中晶界处存在大量的骨骼状和片层状的 Al₂Ca 相以及穿晶和沿晶界分布的 A₁₁Nd₃ 相, 合金

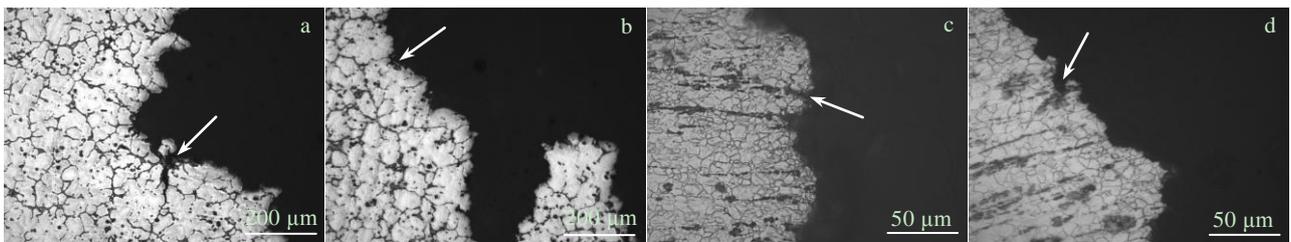


图 13 铸态及热挤压 Z0、Z12 合金侧面断口组织

Fig.13 Side-views of the fracture surfaces of Z0 (a, c) and Z12 (b, d) alloys in as-cast (a, b) and hot-extruded (c, d) states

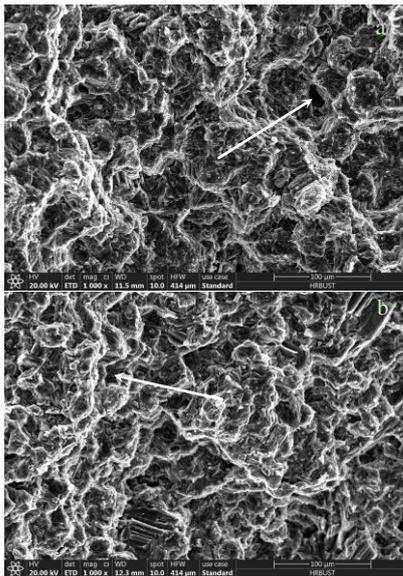


图 14 铸态 Z0、Z12 合金断口形貌

Fig.14 Fracture morphologies of as-cast Z0 (a) and Z12 (b) alloys

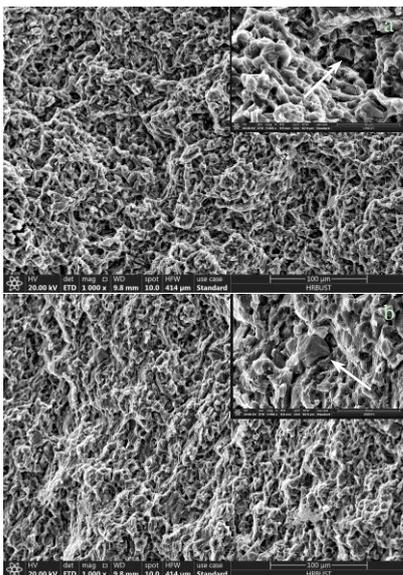


图 15 热挤压态 Z0、Z12 合金断口形貌

Fig.15 Fracture morphologies of hot-extruded Z0 (a) and Z12 (b) alloys

在变形的过程中,在这些硬脆的第二相上容易产生应力集中,这些第二相的尺寸越大,裂纹源越容易萌生,对合金的性能产生不利影响。结合 2 种铸态合金 SEM 组织可知,随着 Zn 元素的加入,Z12 合金中 Al_2Ca 相的尺寸有所减小,所以在铸态 Z12 合金的断口形貌中观察到短而曲折的晶界处断裂的第二相(如图 14b 箭头所示),而在铸态 Z0 合金的断口形貌中则存在较大的处于晶界处断裂的第二相(如图 14a 箭头所示)。

图 15 为热挤压态 Z0 合金和 Z12 合金断口 SEM

形貌。可见,2 种合金的断口形貌也比较相似,但与铸态相比有明显的不同,可以明显观察到韧窝和少量撕裂棱,同时观察到很多裸露出来的颗粒状 Al_2Nd 相,部分颗粒相呈现破裂或脱离状态(图 15 中箭头所示),这表明在拉伸过程中这些颗粒相上存在较大的应力集中,当这些颗粒开裂或颗粒与基体界面剥离时裂纹便开始萌生。随着 Zn 元素的加入,热挤压态合金的韧窝数量和深度增加,塑性也随之增大,所以断后伸长率得到提高。

3 结 论

1) Zn 元素有助于细化 Mg-6Al-2Nd-2Ca 合金的晶粒,铸态 Mg-6Al-2Nd-2Ca 合金与 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 合金的晶粒尺寸分别为 120.48 和 106.27 μm 。经热挤压后,合金组织中有明显的动态再结晶现象,使合金组织的晶粒得到有效细化,热挤压态 Mg-6Al-2Nd-2Ca 合金与 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 合金的晶粒尺寸分别为 9.39 和 6.03 μm 。

2) 经热挤压后,骨骼状和片层状 Al_2Ca 相以及针片状 $Al_{11}Nd_3$ 相被挤碎,颗粒状 Al_2Nd 相其形貌基本没有变化。热挤压后显微组织中的第二相大部分分布在晶界上。

3) 热挤压态 Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn 合金具有优异的力学性能,其抗拉强度、屈服强度和断后伸长率分别为 294.0 MPa、197.1 MPa、11.6%。

参考文献 References

[1] Wang B J, Xu D K, Wang S D *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 120: 46

[2] Xiao Lv(肖 旅), Hou Zhengquan(侯正全), Wu Guohua(吴国华) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(7): 793

[3] Feng Yan(冯 艳), Chen Chao(陈 超), Peng Chaoqun(彭超群) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(12): 2385

[4] Arrabal R, Mingo B, Pardo A *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 97: 38

[5] Dai Jichun, Zhu Suming, Easton M A *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 576: 298

[6] Xiao W, Easton M A, Dargusch M S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 539: 177

[7] Zeng Xiaoqin(曾小勤), Zhu Qingchun(朱庆春), Li Yangxin(李扬欣) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(3): 193

[8] Ballerini G, Bardi U, Bignucolo R *et al.* *Corrosion Science*[J],

- 2004, 47(9): 2173
- [9] Blake A H, Cáceres C H. *Magnesium Technology 2005*[C]. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, 2005: 13
- [10] Bhattacharjee T, Nakata T, Sasaki T T *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 90(1): 37
- [11] Yang Q, Guan K, Bu F Q *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 133: 180
- [12] Pan H C, Cheng R S, Du S *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(3): 1
- [13] Xiong X H, Chen L B, Hu K X *et al. Materials and Corrosion*[J], 2019, 70(7): 1214
- [14] Feng Yicheng(冯义成), Wang Qin(王琴), Yang Jianhui(杨建辉) *et al. Journal of Harbin University of Science and Technology*(哈尔滨理工大学学报)[J], 2014, 19(5): 10
- [15] Zhang Xiaobo(章晓波), Mao Lin(毛琳), Yuan Guangyin(袁广银) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1300
- [16] Chen T J, Zhang D H, Wang W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 17
- [17] Lee Y C, Dahle A K, Stjohn D H *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(11): 2895
- [18] Liu Shengfa(刘生发), Huang Shangyu(黄尚宇), Xu Ping(徐萍) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(4): 443
- [19] Wu Yu(吴裕), Pan Fusheng(潘复生), Jiang Bin(蒋斌) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011(4): 71
- [20] Su M L, Zhang J H, Feng Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 691: 634
- [21] Zhang Jinwang(张金旺), Wang Shebin(王社斌), Zhang Junyuan(张俊远) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1141
- [22] Feng Yicheng(冯义成), Zhang Fusheng(张福盛), Chen Yanhong(陈彦宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4246
- [23] Du Zhiming(杜之明), Wang Dayu(王大宇), Zhang Hongjuan(张红娟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(6): 1655
- [24] Shi Lei(石磊), Yang He(杨合), Guo Lianggang(郭良刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1955
- [25] Wang R M, Eliezer A, Gutman E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 344(1-2): 279
- [26] Huang K, Log é R E. *Materials and Design*[J], 2016, 111: 548
- [27] Li K N, Zhang Y B, Zeng Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 753: 283
- [28] Qiu D, Zhang M X, Taylor J A *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(10): 3052
- [29] Liu D, Song J F, Jiang B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 737: 263
- [30] Zhu G M, Wang L Y, Wang Ji *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 200: 236
- [31] Niels H. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(8): 801
- [32] Wang M, Xiao D H, Liu W S. *Vacuum*[J], 2017, 141: 144
- [33] Bailey J E, Hirsch P B. *Philosophical Magazine*[J], 1960, 5(53): 48

Effects of Zn on Microstructure and Mechanical Property of Mg-6Al-2Nd-2Ca Alloy

He Hanlin, Wang Liping, Feng Yicheng, Zhao Sicong, Wang Lei, Guo Erjun

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

Abstract: Mg-6Al-2Nd-2Ca alloy and Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn alloy were prepared by the gravity casting method in a permanent mould. The as-cast alloys were homogenized, hot extruded and thereafter tested and analyzed by OM, XRD, SEM, EDS, TEM and tensile test. Effect of Zn addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Al-2Nd-2Ca alloy were analyzed. The experimental results show that the addition of Zn could refine grains, which mainly exists in the α -Mg matrix, reduce the solid solubility of Al in the α -Mg matrix and generate more Al-Nd phases. After homogenization treatment, the microstructure of the two alloys are more uniform, and the amount of precipitated phase is reduced compared with that of the as-cast alloys. After hot extrusion, the hard and brittle phases in the two alloys are crushed, the grains are refined, and the mechanical properties are obviously improved. The tensile strength, yield strength and elongation of the Mg-6Al-2Nd-2Ca-1.2Zn are 294.0 MPa, 197.1 MPa and 11.6%, respectively, which are attributed to the combination of refinement strengthening and second phase strengthening.

Key words: Mg alloy; Zn; hot extrusion; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Feng Yicheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, P. R. China, Tel: 0086-451-86392518, E-mail: fengyicheng@hrbust.edu.cn