

Ca 对 Mg-Zn-Y 合金组织和力学性能的影响

李青林 范佳鹏 刘 杨 李 龙 张 磊
(南昌航空大学航空制造工程学院)

摘 要 在准晶增强 $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 合金中添加 Ca,研究了 Ca 含量对合金凝固组织和力学性能的影响。结果表明,添加 Ca 能够显著改善合金的凝固组织。随着 Ca 含量增加,合金中初生 α -Mg 相的晶粒尺寸逐渐降低,第二相形貌由粗大的骨骼状转变为不连续网状,其体积分数也逐渐减小。另外,随着 Ca 含量增加,合金的室温力学性能逐渐提高。当添加 0.4% 的 Ca 时,合金的抗拉强度和伸长率分别达到 221 MPa 和 4.2%,和未添加 Ca 的合金相比分别提高了 66.2% 和 90.9%。

关键词 Ca; $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 合金;组织;力学性能

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.11.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ca on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Alloy

Li Qinglin, Fan Jiapeng, Liu Yang, Li Long, Zhang Lei

(School of Aeronautical Manufacture Engineering, Nanchang Hangkong University)

Abstract: The effects of Ca on the microstructure and mechanical properties of $Mg_{93}Zn_6Y_1$ alloy containing icosahedral quasicrystals phase(*I*-phase) were investigated. The results show that the microstructures of alloys are refined by Ca addition. The grain size of primary α -Mg phase is further decreased with increasing in Ca contents. Moreover, the morphology of second phase is changed from thick skeletal to discontinuous reticular, and the volume fraction of the second phase is further reduced. The mechanical properties of the alloys are further enhanced with the increase of Ca contents. With 0.4%Ca addition, the tensile strength and elongation of the alloy reach 221 MPa and 4.2%, respectively, which are increased by 66.2% and 90.9% compared with those of the $Mg_{93}Zn_6Y_1$ alloy.

Key Words: Ca, $Mg_{93}Zn_6Y_1$ Alloy, Microstructure, Mechanical Properties

作为最轻的金属结构材料,镁合金因具有比强度和比刚度高,良好的电磁屏蔽和阻尼减震以及易于回收利用等特点,在航空航天、汽车和电子通讯等领域具有广阔的应用前景^[1]。但与铝合金相比,镁合金存在绝对强度低等缺点,这限制了其在工业领域的大规模应用。LUO Z P 等^[2]首次确定 Mg-Zn-Y 合金中的 $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 相为二十面体准晶相(Icosahedral quasicrystal phase, *I*-phase)。准晶相因具有硬度高、耐腐蚀性好、界面能低、与镁合金基体之间良好的润湿性等特点,特别适合作为镁合金的增强体^[3]。近年来,因具有较好的综合力学性能,准晶增强镁合金受到了研究者的广泛关注^[4~6]。

在常规铸造条件下, $Mg_{93}Zn_6Y_1$ (摩尔分数,下同)合金中能够生成稳定的二十面体 $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 准晶^[7]。但 $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 合金凝固组织较为粗大,初生 α -Mg 相和 *I* 相分别呈现发达的树枝晶状和粗大的骨骼状,对合金

力学性能不利。近年来,大量研究发现,在镁合金中添加 Ca,除能够细化晶粒外,还能改善第二相的形态^[8~10]。宋海宁等^[8]研究发现,在 Mg-Zn-Si 合金中添加 Ca 后,合金的晶粒得到显著细化, Mg_2Si 增强相的尺寸明显降低,其形貌也由汉字状转变为颗粒状。宋佩维^[10]研究发现,添加 Ca 后,Mg-Al-Zn 合金的晶粒显著细化,分布在晶界处的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相也由粗大连续网状转变为细小的不连续网状。目前,关于 Ca 含量对准晶增强 Mg-Zn-Y 合金的研究报道较少。因此,本课题向 $Mg_{93}Zn_6Y_1$ 合金中添加 Ca,主要研究了 Ca 含量对合金凝固组织和力学性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验方法

采用商用镁锭(纯度为 99.9%,质量分数)、纯锌锭(纯度为 99.9%,质量分数)和 Mg-30Y 和 Mg-25Ca 中

收稿日期:2021-04-17;修改稿收到日期:2021-06-22
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51401102);南昌航空大学第十五届“三小”课题资助项目
第一作者简介:李青林,男,1998 年出生,大学,南昌(300063),E-mail:1830928078@qq.com
通信作者:张磊,男,1979 年出生,副教授,南昌(300063),E-mail:niatzhanglei01@126.com
引用格式:李青林,范佳鹏,刘杨,等. Ca 对 Mg-Zn-Y 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(11):1 407-1 410.
LI Q L, FAN J P, LIU Y, et al. Effects of Ca on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(11):1 407-1 410.

间合金作为原材料来配置试验合金。采用井式坩埚电炉和低碳钢坩埚进行合金熔炼。合金熔清后,进行充分搅拌,静置 15 min 后,在 730 ℃ 将其浇注到预热 200 ℃ 的不锈钢铸型($\phi 50\text{ mm}\times 80\text{ mm}$)中。Mg-25Ca 中间合金添加量按照 Ca 含量为 0.1%、0.2% 和 0.4% 加入。熔炼和浇注均在混合气体(CO_2+SF_6 , 体积比 100:1)保护下进行。

采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)对合金的相组成进行分析。采用金相显微镜(Neophot-2)和扫描电镜(SU1510)进行微观组织观察,并利用扫描电镜附带的能谱仪分析各种相的元素组成。利用 Image Pro Plus 软件统计平均晶粒尺寸和第二相体积分数。在万能试验机(E200D)上进行室温力学性能测试,拉伸速率为 0.4 mm/min,测量 3 次取平均值作为最后结果。

2 试验结果与分析

图 1 为不同 Ca 含量的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的 XRD 图谱。可以看出,未添加 Ca 时, $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 I 相组成。根据 Elser 所提出的计算方法可以确定,所制备的 I 相属于二十面体准晶相,其准晶格常数 a 约为 0.520 nm。添加 Ca 后,合金中除了 $\alpha\text{-Mg}$ 和 I 相外,还生成了新的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相。

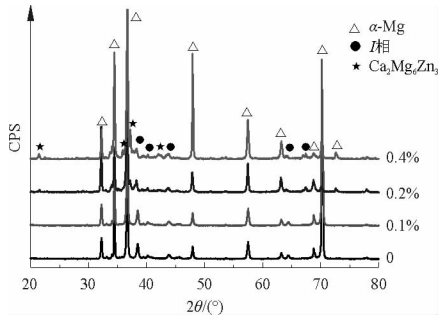


图 1 添加不同量的 Ca 后 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ alloys with various additions of Ca

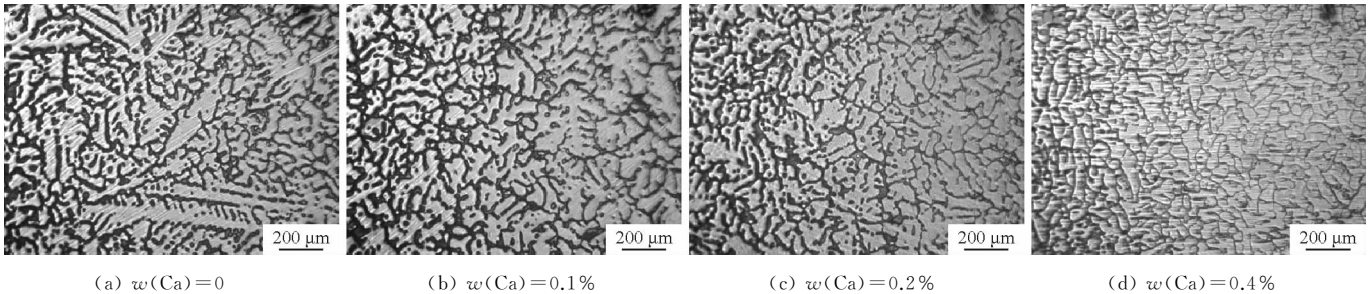


图 3 不同 Ca 含量的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相形貌
Fig.3 Morphologies of the primary $\alpha\text{-Mg}$ in $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ alloy with various additions of Ca

可见,添加 Ca 能够显著细化 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的晶粒尺寸,这是由于 Ca 在镁中的固溶度较低,同时其在液相中的平衡分配系数仅为 0.06,因此在镁合金凝固过程

图 2 为加入 0.2% 的 Ca 的铸态 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金显微组织的 SEM 照片,表 1 为位置 1~4 的 EDS 分析结果。可以看出,1、2 处第二相均由 Mg、Zn、Y 元素组成,且其摩尔比接近 3:6:1,因此结合 XRD 结果可知,其均为 $I\text{-Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 相。3、4 处第二相均主要由 Mg、Zn、Ca 元素组成,结合 XRD 结果可知,其均为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相。由图 2 还可以看出, I 相和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 混合分布在晶界处,单纯观察组织形貌很难将其区分开来。

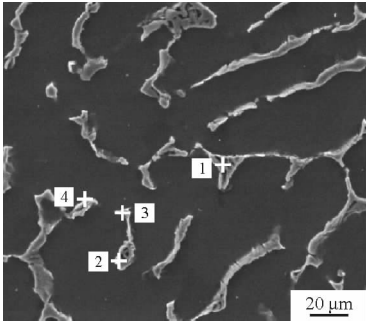


图 2 加入 0.2% 的 Ca 的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1+0.2\%\text{Ca}$ alloy and EDS analysis points

表 1 加入 Ca 的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中第二相的能谱分析
Tab.1 Chemical compositions of the second phase in $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ containing Ca

位置	x_B			
	Mg	Zn	Y	Ca
1	26.58	58.62	13.89	0.82
2	32.47	57.43	8.97	1.13
3	61.62	23.21	—	15.17
4	65.49	21.07	—	13.44

图 3 为不同 Ca 含量的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金铸态组织中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的形貌。可以看出,未添加 Ca 时,合金中的初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相为发达的树枝晶状,其平均晶粒尺寸甚至超过了 1 mm。添加 Ca 后,初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相仍然呈树枝晶状,但随着 Ca 含量增加,其晶粒尺寸逐渐减小。当添加 0.4% 的 Ca 时,初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的平均晶粒尺寸最小,仅为 359 μm ,相比 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金降低了 68.5%。

中,Ca 极易在固/液界面前沿富集,一方面,使得固/液界面附近的成分起伏更为剧烈,更容易满足晶核的形成条件。另一方面,能够增加固/液界面前沿处的成分过

冷,提高成核率。

图 4 为不同 Ca 含量的 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金铸态组织中第二相的形貌。图 5 为 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金第二相的体积分数随 Ca 含量的变化曲线。由图 4a 可以看出,未添加 Ca 时,第二相呈现粗大的骨骼状,局部还可以观察到明显的团聚现象,经统计,此时其体积分数为 37.4%。添加 0.1% 的 Ca 后,第二相的形貌由骨骼状转变为连续网状,局部团聚现象消失,分布变得更为均匀,其体积分数也显著降低。随着 Ca 含量增加,连续的第二相网络有逐渐断开的趋势,同时其体积分数也逐渐降低。当添

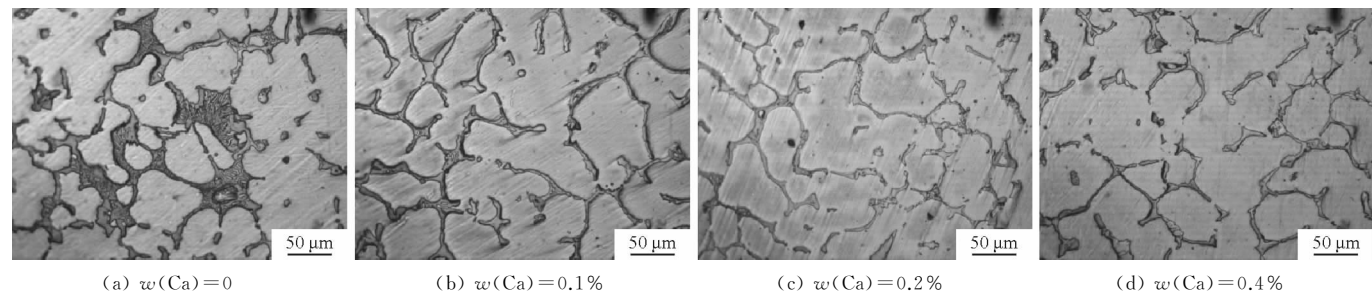


图 4 不同 Ca 含量的铸态 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中第二相的形貌

Fig.4 Morphologies of the second phase in $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ alloy with various additions of Ca

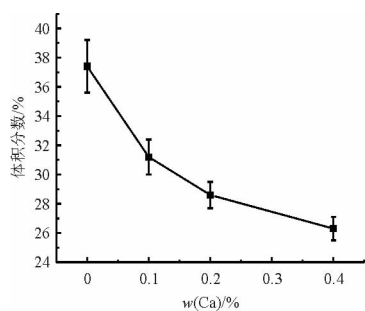


图 5 添加不同 Ca 后 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中第二相的体积分数

Fig.5 Volume fraction of the second phase in $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ alloy with various additions of Ca

图 6 为 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的室温力学性能随 Ca 含量的变化曲线。可以看出,未添加 Ca 时,合金的力学性能较低,其抗拉强度和伸长率分别仅为 133 MPa 和 2.2%。随着 Ca 含量增加,合金的抗拉强度和伸长率均逐渐增加。当 Ca 含量为 0.4% 时,合金的力学性能最佳,其抗拉强度和伸长率分别为 221 MPa 和 4.2%,较未添加 Ca 时分别提高了 66.2% 和 90.9%。可见,Ca 的添加能够显著改善合金的力学性能,这主要归因于合金凝固组织的细化。根据霍尔-佩奇公式可知,细化晶粒能够显著提高合金的强度。在相同的变形量下,晶粒越细小,变形就会分散在更多的晶粒内部而更趋于均匀,这能够有效减小晶内和晶间的应力集中,降低引起开裂的倾向,因此细化晶粒,除提高合金强度外,还能提高合金的塑性。同时,添加 Ca 后,第二相由粗大的骨骼状转变为不连续网状,其分布变得更加均匀,这也有利于合金力学性能的改善。再者,添加 Ca 后,合金中还生

加 0.4% 的 Ca 时,第二相的形貌转变为不连续网状,分布也变得更为均匀,此时第二相的体积分数仅为 26.3%,与未添加 Ca 时相比降低了 40.5%。可见,添加 Ca 还能够显著影响 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中第二相的形态、体积分数及分布。这是因为碱土元素 Ca 具有较强的表面活性,能够降低固/液界面处溶质原子的扩散速度,使得合金凝固后期剩余液相中的溶质原子含量降低,进而导致第二相体积分数的减少。再者,由于第二相主要分布在晶界处,因此初生相的细化及其形貌的改变也会对第二相的形态和分布产生重要影响。

成了新的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相,其也能作为强化相提高合金的力学性能。

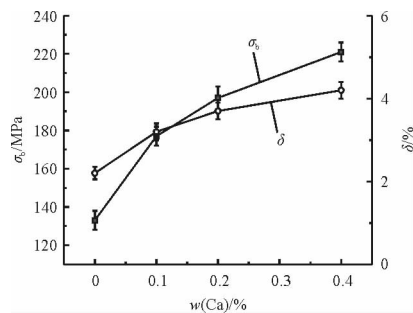


图 6 Ca 含量对 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金力学性能的影响

Fig.6 Effects of Ca content on tensile strength and elongation of $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ alloy

3 结 论

(1)随着 Ca 含量增加, $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金中初生 α -Mg 相的晶粒尺寸逐渐降低,第二相的体积分数逐渐降低,其形貌由粗大骨骼状逐渐转变为不连续网状,分布变得更加均匀。

(2)随着 Ca 含量增加, $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_6\text{Y}_1$ 合金的抗拉强度和伸长率均逐渐提高。当添加 0.4% 的 Ca 时,合金的抗拉强度和伸长率分别达到 221 MPa 和 4.2%,较未添加 Ca 时分别提高了 66.2% 和 90.9%。

参 考 文 献

- [1] 张新平,袁广银,刘勇,等. 合金元素对 Mg-Zn-Gd 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(11): 882-885.

Ti 对 Al-Bi-Sn 难混溶合金凝固组织的影响

杨永辉^{1,2} 张 林¹ 张道琦^{1,2} 郭 晓^{1,2} 王恩刚¹

(1.东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室; 2.东北大学冶金学院)

摘 要 为解决 Al-Bi-Sn 难混溶合金易产生宏观偏析的问题,研究了添加 Ti 元素和提高冷速改善 Al₇₀Bi₁₅Sn₁₅ 合金凝固组织的作用,分析了富 Bi-Sn 弥散相的形态、尺寸与宏观偏析。结果表明,随着凝固冷却速率提高,合金中的富 Bi-Sn 弥散相尺寸细化,宏观偏析减轻;添加 Ti 元素后,Al-Bi-Sn 合金原位生成了棒状的硬质化合物 Al₃Ti,在基体中交错分布,阻碍了 Bi-Sn 弥散相液滴的碰撞凝并,抑制其长大,液滴尺寸细化,且液滴形状由椭圆形转变为圆形。此外,Ti 元素添加还降低了共晶组织凝固温度,同时弥散分布的硬质 Al₃Ti 金属化合物大幅提高了合金的硬度。

关键词 难混溶合金; Al-Bi-Sn; 凝固组织; Ti 元素; 宏观偏析

中图分类号 TG132.3⁺2; TG146.23 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.11.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ti Addition on the Solidification Microstructure of Al-Bi-Sn Immiscible Alloys

Yang Yonghui^{1,2}, Zhang Lin¹, Zhang Daoqi^{1,2}, Guo Xiao^{1,2}, Wang Engang¹

(1.Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Material of Ministry of Education, Northeastern University; 2.School of Metallurgy, Northeastern University)

Abstract: To solve the macrosegregation of Al-Bi-Sn immiscible alloys, the effects of higher cooling rate and Ti addition on the microstructure of Al₇₀Bi₁₅Sn₁₅ alloys were investigated, and the morphology, dimension as well as macrosegregation of Bi-Sn-rich dispersed phase were analyzed. The results indicate that the dimension of Bi-Sn-rich dispersed phase is refined and the macrosegregation is decreased with the increase of cooling rate. After Ti addition, the rod-shaped metallic compound of Al₃Ti is in-situ generated and presents staggered distribution, which retards the collision and inhibits the growth of Bi-Sn dispersed phase droplets. The droplets are refined, and transformed from elliptic shape to round shape. Moreover, Ti addition also reduces solidification temperature of Bi-Sn eutectic structure. Meanwhile, the hardness of Al-Bi-Sn alloy is improved substantially by the dispersed hard compound of Al₃Ti.

Key Words: Immiscible Alloys, Al-Bi-Sn Alloys, Solidification Microsturecture, Ti Element, Macrosegregation

收稿日期:2021-04-14;**修改稿收到日期:**2021-05-13
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFE0107900);国家自然科学基金资助项目(51674083);国家 111 计划 2.0 资助项目(BP0719037)
第一作者简介:杨永辉,男,1996 年出生,硕士研究生,沈阳(110819),E-mail: dzyyhui@163.com
通信作者:张林,男,1979 年出生,研究员,沈阳(110819),E-mail: zhanglin@epm.neu.edu.cn
引用格式:杨永辉,张林,张道琦,等. Ti 对 Al-Bi-Sn 难混溶合金凝固组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(11): 1 410-1 415.
YANG Y H, ZHANG L, ZHANG D Q, et al. Effects of Ti addition on the solidification microstructure of Al-Bi-Sn immiscible alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(11): 1 410-1 415.

[2] LUO Z P, ZHANG S Q, TANG Y L, et al. Quasicrystals in as-cast Mg-Zn-RE alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 28(12): 1 513-1 518.

[3] LIU K, SUN C, WANG Z, et al. Microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Er alloys containing I-phase and W-phasesimultaneously[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665:76-85.

[4] YANG Y, LIU Y, DING W J, et al. Effects of extrusion on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Gd alloy reinforced with quasicrystalline particles[J]. Materials Science and Engineering, 2008, A474: 348-354.

[5] 占维, 胡鹏鹤, 金帆, 等. Sr 对 Mg-Zn-Y 合金组织和力学性能的影响[J].特种铸造及有色合金, 2017, 37(9): 1 034-1 036.

[6] 占维, 金帆, 刘栩瑞, 等. 复合磁场对 Mg₉₃Zn₆Y₁合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(3): 309-311.

[7] ZHANG L, JIN F, ZHAN W, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy under a steady magnetic field[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(18): 2 197-2 202.

[8] 宋海宁, 袁广银, 王渠东, 等. 耐热 Mg-Zn-Si-Ca 合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 956-960.

[9] 张帅, 李全安, 朱宏喜, 等. Ca 对 Mg-11Gd-3Y-0.5Zr 合金显微组织和耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(8): 17-23.

[10] 宋佩维. Ca 对 Mg-5Al-8Zn-xCa 镁合金显微组织与力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(5): 31-38.

(编辑:张正贺)