

Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY ($0 \leq x \leq 5.0\text{wt}\%$)合金组织与性能

王玉辉¹, 姚 怀^{1,2}, 赵彦淳¹, 熊 毅^{1,2}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 利用ZGJL0.01-40-4型中频感应炉在 $800 \pm 5^\circ\text{C}$ 下熔炼Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY ($0 \leq x \leq 5.0\text{wt}\%$)合金, 研究了Y含量的变化对铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金显微组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响。结果表明: 含Y合金中的第二相主要由 Al_2Y 和 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相组成。随着Y含量的增加, 合金晶粒尺寸逐渐减小, 第二相的含量和尺寸逐渐增加, 其力学性能和耐腐蚀性能呈现出先升高后下降的趋势。当Y含量为 $3.0\text{wt}\%$ 时, 在晶粒大小和第二相的种类、尺寸及分布等因素耦合的作用下, 合金具有较好的力学性能和耐腐蚀性能, 其抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 $210.47 \pm 2.26\text{ MPa}$ 、 $132.71 \pm 2.28\text{ MPa}$ 和 $(16.56 \pm 1.11)\%$, 平均失重腐蚀速率、析氢腐蚀速率分别为 4.87 ± 0.30 和 $4.69 \pm 0.31\text{ mm/a}$ 。

关键词: 镁合金; 显微组织; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)06-1565-09

1 引言

金属材料的广泛应用推动了经济的快速发展,但随之而来的是能源短缺和环境污染问题的日益加重^[1]。当前,轻量化这一设计理念在节能和提高设备性能方面得到了社会上高度的认可^[2]。镁合金因其低密度(1.7 g/cm^3)和高比强度等优点,在航空航天、汽车及铁路运输等领域越来越多地被使用^[3-5]。例如,在汽车制造中应用镁合金可有效降低汽车自身重量,从而实现节能减排和环境保护的目的^[6]。然而,与传统合金相比,室温下镁合金的力学性能和耐腐蚀性能较差,这限制了其在工业领域中广泛的应用^[7-10]。因此,为了更好地满足实际需求,迫切需要开发出力学性能和耐腐蚀性能较好的高性能镁合金。

众所周知,合金元素对镁合金的显微组织和性能具有较大的影响^[11]。通过合理的合金化设计,可以使镁合金的微观结构产生变化,从而引起细晶强化、固溶强化和第二相强化等强化机制的发生^[12-13]。Al是常见的合金化元素之一,其加入不仅能增加析氢过电位,抑制合金的腐蚀,还能细化晶粒,对镁合金产生强化效果^[14]。一些Mg-Al基非稀土类合金,已广泛应用于汽车零部件^[15-16]。由于Zn的价格相对较低,将其加入合金中不仅能减小杂质元素对合金耐腐蚀性能的不利影响,还能改善其力学

性能。Mn在熔炼合金时不仅可以作为一种晶粒细化剂,也可以产生净化杂质的作用,从而提高合金的耐腐蚀性能^[17]。He等^[18]通过对铸态Mg-7Zn-0.3Mn-xAl ($x=1\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$)合金研究发现,合金的屈服强度和硬度虽然随着Al含量的增加有所增高,但塑性从 10.4% 降到了 4.1% 。而且有研究表明,Mg-Al-Zn系镁合金虽然力学性能较好,但耐腐蚀性能很差^[19]。虽然非稀土类镁合金成本较低,但此类合金的综合性能往往难以有整体性提升,为了改善合金的整体性能,向镁合金中加入稀土元素不失为一种有效的方法^[20]。但过高稀土元素加入不仅意味着成本的增加,同时也会削弱其轻质减重的效果,因此,微合金化是一种更可行的方法。

钇(Y)是一种典型的稀土元素,在Mg基体中具有较高的溶解度(12.7%)和较强的析出强化潜力,而且Y元素在腐蚀过程中能够在合金表面形成保护性氧化膜来提高合金的耐腐蚀性能^[21-24]。Li等^[25]通过调控Zn/Y原子比设计了铸态Mg-8Zn-3.4Y合金,因为不同第二相的混合存在,使得该合金具有良好的耐腐蚀性能和力学性能。Dai等^[26]研究了铸态Mg-4Gd-1Zn-0.5Ca-1Zr-xY ($x=1\text{wt}\%, 3\text{wt}\%, 5\text{wt}\%$)合金的组织、力学性能和腐蚀行为,研究发现,加入Y元素后合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体、共晶相和位于晶粒外缘的层状堆垛层错(stacking fault, SF)组成,当Y含量为 $3.0\text{wt}\%$ 时,合金出现了片状18R-LPSO(长周期堆

收稿日期: 2024-06-25

基金项目: 河南省科技攻关项目(242102220080); 国家自然科学基金(U1804146)

作者简介: 王玉辉,男,1998年生,硕士生,河南科技大学材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023, E-mail: wyh1551@126.com

垛有序结构)组织, SFs/LPSO 结构下合金表现出良好的综合力学性能和耐腐蚀性能。稀土镁合金相比非稀土镁合金不仅具有更高的强度和刚性, 同时具有更好的耐腐蚀性能, 可耐受大气、海水和一些化学介质的侵蚀。这使得稀土镁合金能够适用于一些特殊环境下的应用, 在结构材料领域具有更广泛的应用潜力。

由于 Mg-Al-Zn 系镁合金在结构件领域具有重要应用价值, 但 Y 含量对其性能的影响研究较少, 因此, 本研究在该合金的基础上基于微合金化原则设计了低 Y 含量的 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY ($x=0, 1.0\text{wt}\%, 2.0\text{wt}\%, 3.0\text{wt}\%, 4.0\text{wt}\%, 5.0\text{wt}\%$) 合金, 并通过对该合金的微观组织、力学性能和耐腐蚀性能的研究, 分析了 Y 含量对合金组织及性能的影响。旨在控制合金成本的同时开发出性能较高的镁合金。这一研究有助于在实际应用中调节合金的组成, 优化合金的综合性能, 并为低合金化稀土类镁合金的研发提供一定的理论依据, 进一步推动镁合金的应用和发展。

2 实验

将纯 Mg (99.99%, 纯度, 下同)、纯 Zn (99.99%)、纯 Al 锭 (99.9%) 和 Mg-15%Mn (99.99%)、Mg-30%Y (99.99%) 中间合金作为原料, 利用型号为 ZGJL0.01-40-4 的中频感应炉进行熔炼; 在温度为 $800\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 进行 5 min 的保温后, 熔炼过程中采用 CO_2 和 2vol% 的 SF_6 混合气体保护, 当合金熔体降温至 $760\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 将其倒入预热至 $200\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的钢模具中进行浇铸成型。

利用 ZEISS Axio Vert.A1 型光学显微镜 (OM) 观察合金的金相组织并采用自带的 ProImaging 软件统计晶粒尺寸; 合金的第二相、拉伸断口和去除腐蚀产物后的表面形貌采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征; 利用 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合金的第二相进行物相测定。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 及其附带的能谱仪 (EDS) 观察合金微观组织形貌、元素成分、含量及鉴定物相结构; 拉伸试验采用 AG-1250KN 材料试验机, 拉伸速率为 1 mm/min , 拉伸试样的标距部分尺寸为 $15\text{ mm}\times 3.1\text{ mm}\times 2\text{ mm}$, 每组实验取 3 个平行试样。

电化学测试采用 AUT84580 电化学工作站, 在 3.5% NaCl (质量分数, 下同) 溶液中利用三电极电池系统测量极化曲线: 以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 石墨片为对电极, 工作电极为尺寸 $\Phi 11.3\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的样品, 暴露的工作面积为 1 cm^2 。在恒定扫描速率为 1 mV/s 的情况下扫描极化曲线, 扫描范围为开路电位: $-0.25\text{ V}\sim +0.45\text{ V}$ 。

失重腐蚀实验在室温下 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 3.5% NaCl 溶液中进行。浸泡样品的表面积 (cm^2) 与浸泡溶液体积 (mL) 的比值约为 1:30, 腐蚀时间为 72 h, 3.5% NaCl 溶液每 24 h 更

换 1 次, 并通过罩在测试试样上的漏斗和滴定管进行氢气的收集与测量, 并记录析氢量。根据 ASTM G1-90 标准, 试验结束后, 用煮沸的铬酸溶液 ($3\text{ g AgNO}_3+60\text{ g}$ 铬酸+300 mL 去离子水) 去除样品表面的腐蚀产物, 在超声振动装置清洗被腐蚀样品 5 min 后, 使用去离子水冲洗并干燥称重。失重腐蚀速率 $CR_w(\text{mm/a})$ 和析氢腐蚀速率 $CR_H(\text{mm/a})$ 的计算方法如公式 (1) 和 (2) 所示^[27-28]:

$$CR_w = 87.6\Delta W/(\rho At) \quad (1)$$

$$CR_H = 95.36\Delta V/(\rho At) \quad (2)$$

式中 ΔW 为腐蚀后样品的失重量 (mg); ρ 为样品的密度 (g/cm^3); A 为样品暴露在溶液中的表面积 (cm^2); t 为浸泡腐蚀时间 (h); ΔV 为收集氢气的体积 (mL)。

3 结果与分析

3.1 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的显微组织

图 1 为铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的 OM 图像, 图 2 为通过 ProImaging 软件测量的合金晶粒尺寸及相应的线性拟合变化趋势图, 从图中能够看出, 合金的晶粒尺寸呈现出逐渐减小的趋势, Y 元素的加入促进了合金晶粒的细化。从图 1 中能够看出, 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金主要由 α -Mg 基体和不同形貌、尺寸、含量的第二相组成。随着 Y 含量的增加, 合金的晶粒呈现出细化的趋势。当 Y 含量为 0 时, 合金平均晶粒尺寸约为 $80.5\pm 6.3\text{ }\mu\text{m}$, 基体表面存在微量的第二相颗粒 (图 1a)。Y 含量在 0~2.0wt% 时, 随着 Y 含量的增加, 合金平均晶粒尺寸快速减小, 合金基体中的第二相主要呈颗粒状且数量及尺寸不断增大, 当 Y 含量为 2.0wt% 时, 合金的平均晶粒尺寸为 $42.4\pm 5.6\text{ }\mu\text{m}$ (图 1c)。Y 含量在 2.0wt%~5.0wt% 时, 随着 Y 的进一步增加, 晶粒尺寸逐渐减小且减小趋势较为平缓, 第二相的数量及尺寸明显增加。当 Y 含量增至 5.0wt% 时, α -Mg 基体表面分布着大量成簇的第二相, 平均晶粒尺寸减小至 $24.1\pm 6.0\text{ }\mu\text{m}$ (图 1f)。

图 3 为铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的 SEM 照片。从图 3a 中能够看出, 当 Y 含量为 0 时, 合金基体中存在极少量、尺寸约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的白色第二相颗粒。当 Y 含量为 1.0wt%~3.0wt% 时, 合金基体中白色第二相颗粒的数量及尺寸均随 Y 含量的增加而增大, 当 Y 含量为 2.0wt% 时, 合金基体中的第二相主要由白色不规则的块状相和少量白色片层状及针状的第二相组成 (图 3c)。当 Y 含量为 3.0wt% 时, 合金基体中片层状和针状第二相数量及尺寸开始明显增大, 同时, 片层状及针状第二相变得集中成簇, 演变为分支结构形貌 (图 3d)。当 Y 含量在 4.0wt%~5.0wt% 时, 合金基体中白色第二相主要以分支结构形貌为主, 第二相的尺寸随 Y 含量的增加进一步增大 (图 3e), 当 Y 含量为 5.0wt% 时, 分支结构形貌的第二相在合金基体中呈密集分布状态 (图 3f)。

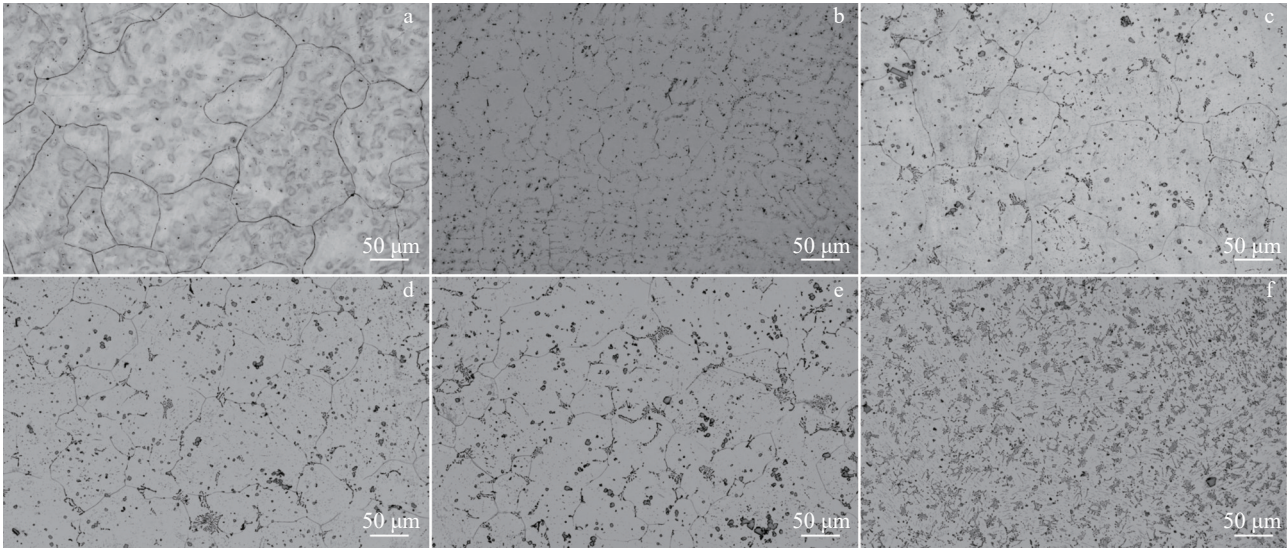


图1 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金的OM照片

Fig.1 OM images of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys: (a) x=0, (b) x=1.0, (c) x=2.0, (d) x=3.0, (e) x=4.0, and (f) x=5.0

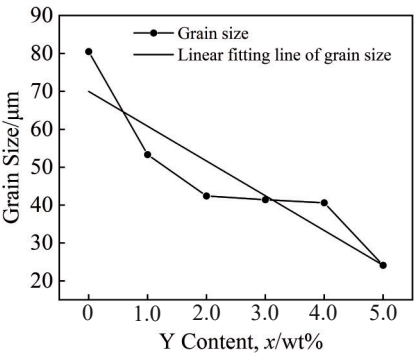


图2 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金晶粒尺寸变化趋势

Fig.2 Grain size of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys

图4为Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y合金部分第二相颗粒的SEM照片和Mg、Al、Y、Zn与Mn元素的面扫分析

图。从图4a~4d中A、B和C点能够看出,Al和Y元素主要分布于相同的第二相颗粒中,说明Al与Y元素之间的亲和力较强。有研究表明,由于各个元素之间存在电负性差值,在Mg-Zn-Al-RE合金中,RE表示稀土元素,Al-RE和Al-RE-Zn相会优先形成^[29]。元素间的电负性差值决定了金属间化合物形成的稳定性,由于Al元素与Y元素的电负性差值较大,因此,在该合金中容易优先形成Al-Y基金属间化合物。从图4e、4f中能够看出,Zn、Mn元素在合金基体中呈均匀分布状态,说明Zn、Mn元素能够较好地溶入到合金基体中。

图5为铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金的XRD图谱。从图中能够看出,当Y含量在0~1.0wt%范围内,XRD图谱仅出现α-Mg相的单一衍射峰,该单一衍射峰的出现可能与合金中第二相含量较少有关。当Y含量为

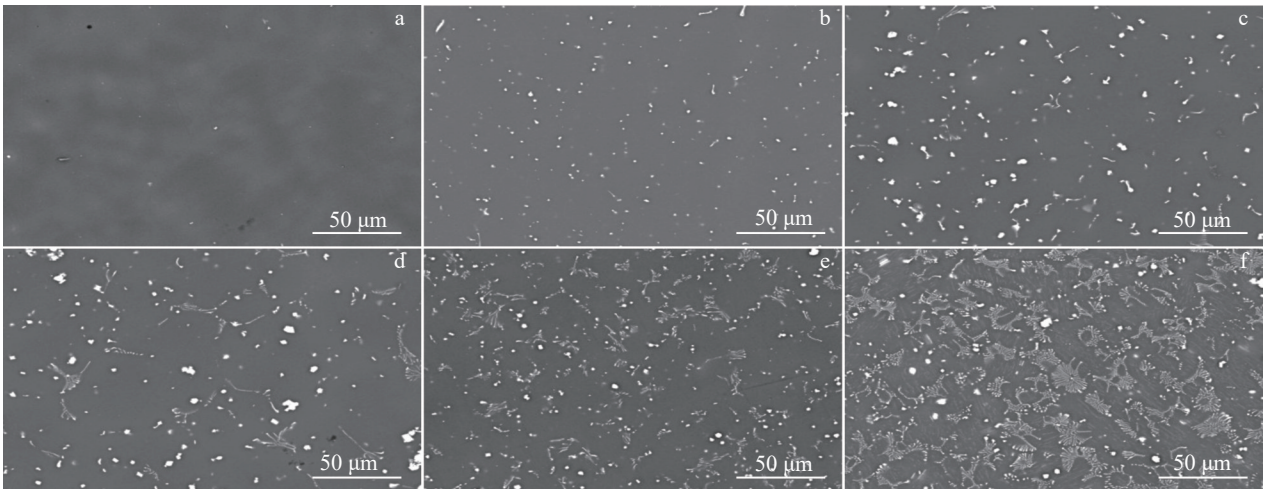


图3 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金的SEM照片

Fig.3 SEM images of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys: (a) x=0, (b) x=1.0, (c) x=2.0, (d) x=3.0, (e) x=4.0, and (f) x=5.0

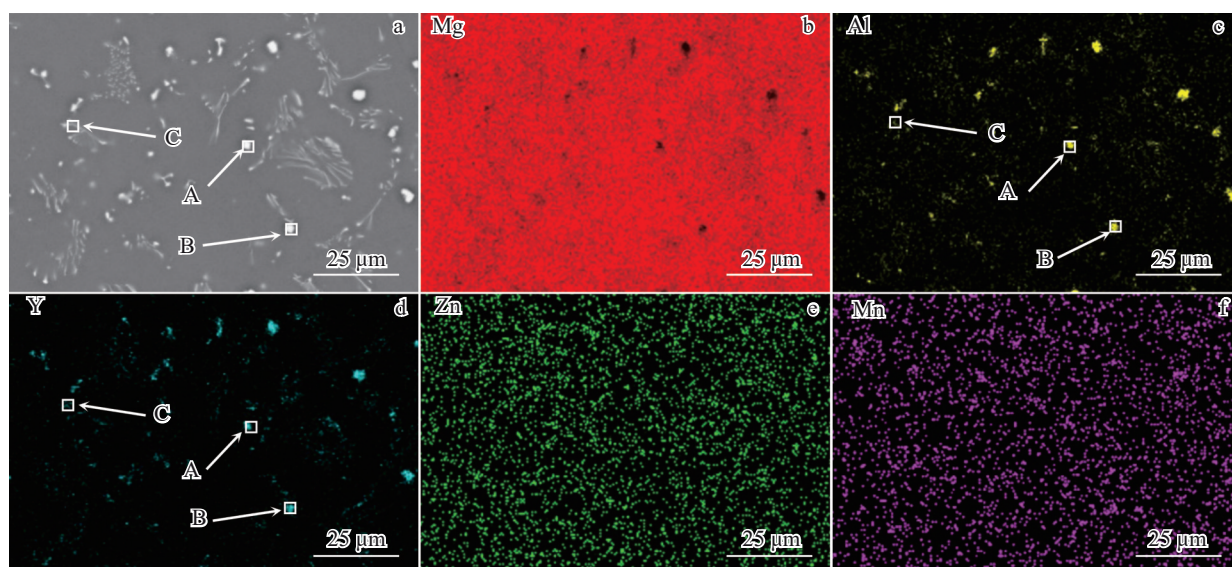


图4 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y 合金背散射电子模式下的 SEM 图像以及 Mg、Al、Y、Zn、Mn 的元素分布图

Fig.4 SEM image of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y alloy in backscattered electron mode (a) and corresponding EDS mappings of elements Mg (b), Al (c), Y (d), Zn (e), and Mn (f)

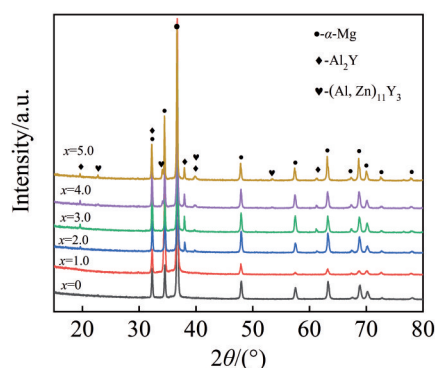


图5 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys

2.0wt%时,图谱中开始出现 Al_2Y 相和 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相的衍射峰,同时,随着Y含量的进一步增加, Al_2Y 和 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相衍射峰的强度逐渐增强,说明合金中 Al_2Y 相和 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相的含量逐渐增加,与图3中合金中白色第二相含量及尺寸随Y含量的增加逐渐增大具有较好的对应关系。

图6为铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y 合金中不同区域 TEM 照片、选区电子衍射 (SAED) 斑点及 EDS 图谱。从图 6a 中能够看出, A 颗粒相呈现出块状形貌,通过对其进行 SAED 斑点标定可知,该相具有面心立方 (fcc) 结构,其 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $(0\bar{2}2)$ 晶面对应的晶面间距为 0.450、0.451 和 0.276 nm,属于 $[011]$ 晶带轴,晶格常数 $a=0.7794$ nm,与标准 Al_2Y 相的晶面间距、晶格常数($a=0.7855$ nm)较为接近,结合图 6b 中 A 颗粒的 EDS 分析结果可知,该相中 Al 和 Y 原子比接近 2:1,因此, A 颗粒

可标定为 Al_2Y 相^[30]。图 6c 中的 B 颗粒相呈现出分支结构形貌,对其 SAED 斑点进行标定可知,该相具有体心正交结构,其 (012) 、 $(1\bar{3}1)$ 和 $(1\bar{2}3)$ 晶面对应的晶面间距为 0.462、0.281 和 0.239 nm,属于 $[\bar{7}21]$ 晶带轴,晶格常数 $a=0.4145$ nm、 $b=1.2427$ nm 和 $c=0.9953$ nm,接近标准 Al_{11}Y_3 相的晶格常数($a=0.4395$ nm, $b=1.3025$ nm, $c=1.0092$ nm),结合图 6d 中 B 颗粒的 EDS 分析结果可知, B 颗粒中 Al 和 Zn 原子之和与 Y 原子的比接近 11:3,因此, B 颗粒可标定为 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相^[31-32]。晶面间距及晶格常数的变化可以被认为是一定量的 Zn 原子取代了 Al_{11}Y_3 相中的 Al 原子所致。

3.2 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的力学性能

图 7 为铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的力学性能。可以看出,随着 Y 元素的加入,铸态合金的力学性能呈现出先上升后下降的趋势。Y 含量为 3.0wt% 时,合金的力学性能较好,其抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 和伸长率 (EL) 分别为 210.47 ± 2.26 MPa、 132.71 ± 2.28 MPa 及 $(16.56 \pm 1.11)\%$ 。

图 8 为铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金拉伸断口的 SEM 图像。从图中可知,合金断口主要呈现出由不同比例和尺寸的解理面、撕裂棱及少量韧窝组成的形貌特征,属于典型的解理断裂。当 Y 含量在 0~3.0wt% 时,如图 8a~8d 所示,随着 Y 元素的增加,合金断口中解理面数量及尺寸逐渐减小,撕裂棱数量逐渐增加,当 Y 含量为 2.0wt% 时,断口中出现少量细小的、浅的韧窝,同时,随着 Y 含量的增加,韧窝的数量及尺寸逐渐增大。当 Y 含量为 3.0wt% 时,断口中存在数量和尺寸较大的韧窝,表明该成分下合金具有较好的力学性能,这一结果与图 7

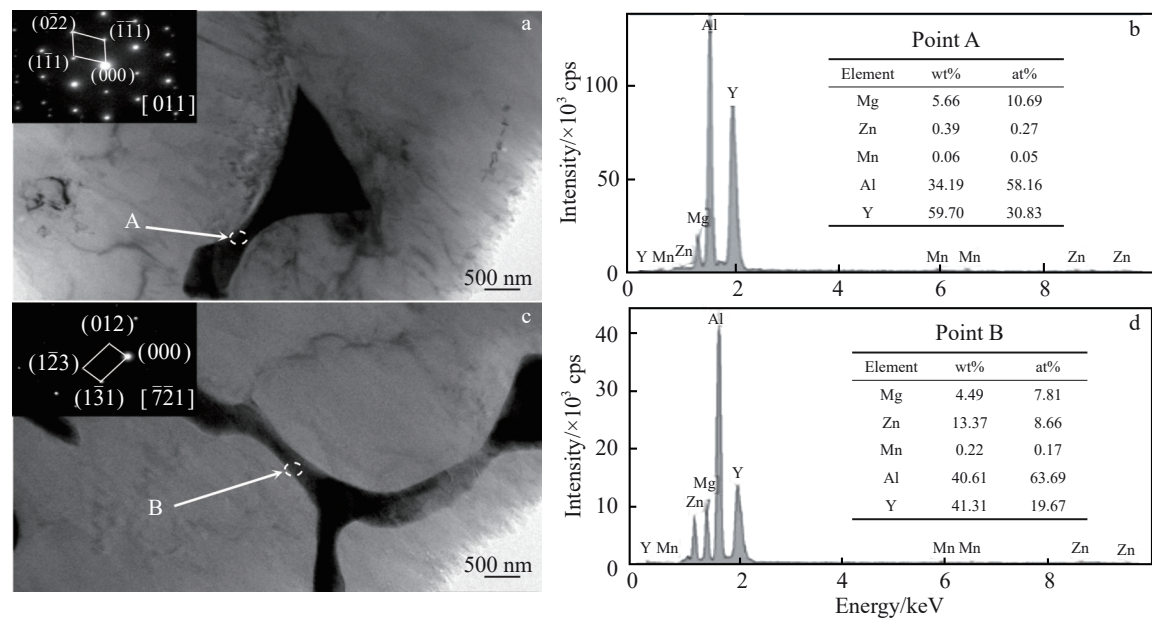


图6 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y合金不同区域的TEM图片、SAED花样及EDS点扫描结果
Fig.6 TEM images and corresponding SAED patterns (a, c) and EDS point analysis results (b, d) of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-3.0Y alloy

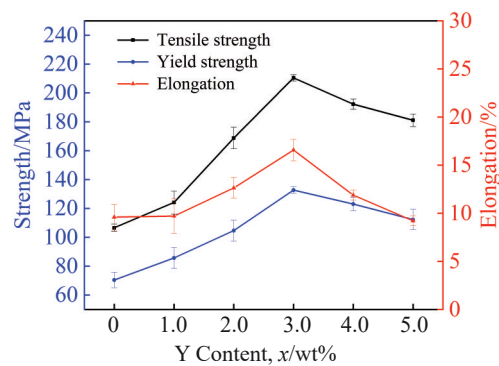


图7 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金的力学性能
Fig.7 Mechanical properties of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys

有较好对应关系。当Y含量在4.0wt%~5.0wt%时,如图8e、8f所示,合金断口中韧窝数量及尺寸随Y含量的增加而减小,同时,解理面的数量及尺寸逐渐增大,断口中开始出现了少量的微裂纹,微裂纹的出现导致合金力学性能降低,该断口形貌的变化与合金力学性能的变化具有较好的对应关系。

3.3 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金的耐腐蚀性能

图9为铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金在3.5% NaCl溶液中浸泡72 h后的 CR_w 和 CR_H 。从图中能够看出,加入Y元素后的合金耐腐蚀性能得到了一定的改善。 CR_w 和 CR_H 随着Y元素的加入呈现出先降低后升高的趋势。当Y元素含量为3.0wt%时,合金的腐蚀速率最小,其 CR_w 和 CR_H 分别为 4.87 ± 0.30 及 4.69 ± 0.31 mm/a。

图10为铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金在

3.5% NaCl溶液中浸泡1 h后的极化曲线。由于镁合金的极化行为存在负差数效应,根据法拉第定律,使用Tafel外推法测量铸态合金的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})和腐蚀速率(P_i)如表1所示,且 P_i 与 I_{corr} 的关系为 $P_i=22.85I_{corr}^{[26,33]}$ 。

当Y含量在0~5.0wt%时,从图10和表1中能够看出,随着Y含量的增加, E_{corr} 先正移后负移, I_{corr} 和 P_i 先减小后增大。因为腐蚀电位反映了给定金属的热力学稳定性,所以较高的腐蚀电位表明合金具有较低的腐蚀倾向, I_{corr} 主要从动力学角度反应合金腐蚀速率的快慢^[34]。Y含量为3.0wt%时,合金具有较正的 E_{corr} ,较低的 I_{corr} 和 P_i ,表明该成分下,合金具有较好的耐腐蚀性能,其 E_{corr} 、 I_{corr} 值和 P_i 值分别为 -1.437 ± 0.013 V、 8.409 ± 0.011 μ A/cm²和 0.192 ± 0.07 mm/a。过量Y的加入会导致腐蚀驱动力增加,使合金的耐蚀性变差。

图11为铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金在3.5% NaCl溶液中浸泡72 h后去除腐蚀产物的SEM照片。浸泡72 h后,合金表面出现了不同比例、大小的蜂窝状腐蚀坑。当Y含量为0时,合金腐蚀较为严重,表面分布的蜂窝状腐蚀坑向外扩展形成更深的连续腐蚀凹槽,如图11a所示。当Y含量在1.0wt%~3.0wt%时,随着Y含量的增加,蜂窝状腐蚀坑的尺寸逐渐减小且连续的腐蚀凹槽逐渐变为独立的腐蚀坑,腐蚀模式由严重的局部腐蚀变为较均匀的整体腐蚀,如图11b~11d所示。当Y含量为3.0wt%时,腐蚀坑尺寸较小且浅,腐蚀形貌较为均匀,同时合金中有少量未腐蚀区域出现,表明该成分下合金具有较好的耐腐蚀性能。当Y含量在4.0wt%~5.0wt%

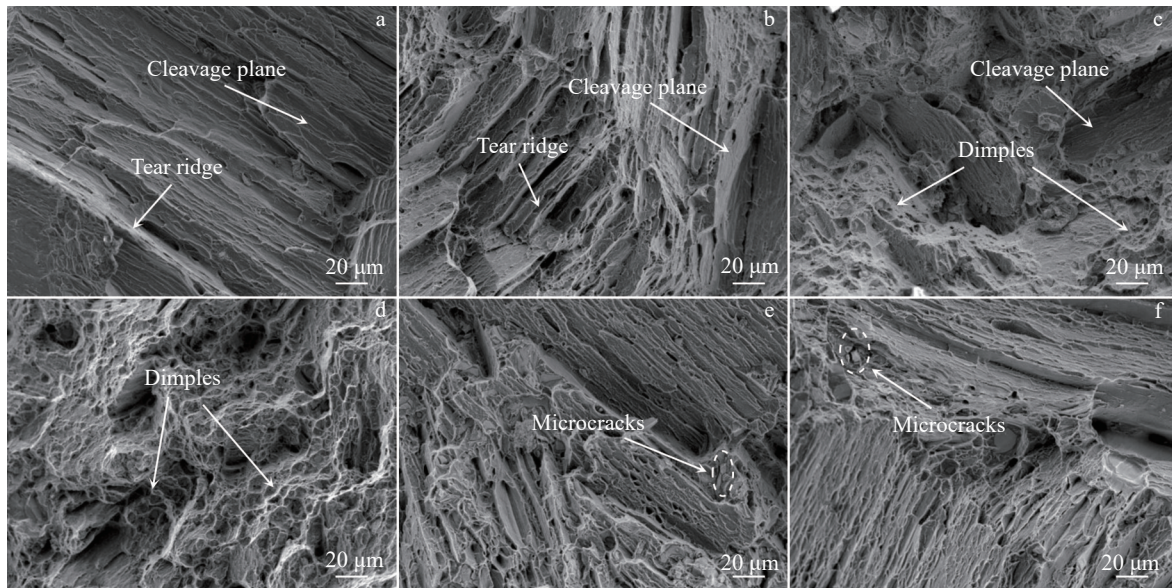


图8 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金拉伸断口的SEM照片

Fig.8 SEM images of tensile fracture of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys: (a) $x=0$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$, (d) $x=3.0$, (e) $x=4.0$, and (f) $x=5.0$

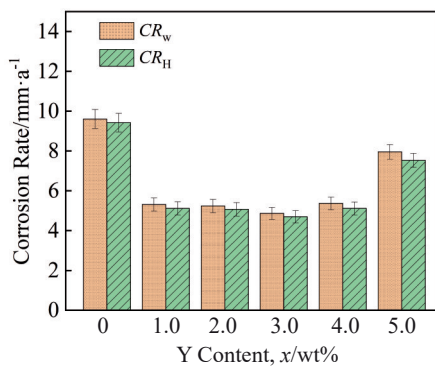


图9 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 72 h 后的平均 CR_w 和 CR_H

Fig. 9 Average CR_w and CR_H of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 72 h

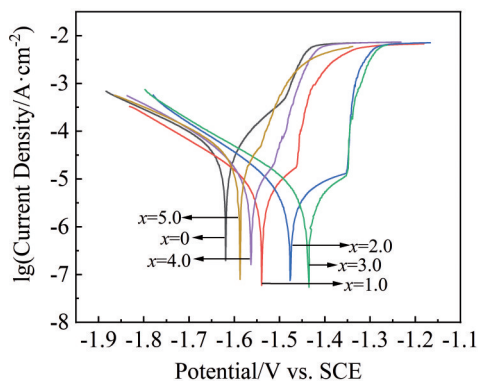


图10 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 1 h

表1 铸态 Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY 合金的 Tafel 拟合结果

Table 1 Tafel fitting results of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys

x	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$P_i/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
0	-1.618 ± 0.015	45.310 ± 0.013	1.035 ± 0.09
1.0	-1.538 ± 0.012	12.445 ± 0.011	0.284 ± 0.08
2.0	-1.458 ± 0.013	8.906 ± 0.012	0.204 ± 0.07
3.0	-1.437 ± 0.013	8.409 ± 0.011	0.192 ± 0.07
4.0	-1.562 ± 0.013	19.155 ± 0.012	0.438 ± 0.07
5.0	-1.580 ± 0.014	42.073 ± 0.013	0.961 ± 0.09

时,如图 11e、11f 所示,腐蚀坑尺寸变大且伴随着细小点蚀孔出现。

4 讨论

从图 1~图 3 中能够看出,Y 的加入在一定程度上细化了合金的晶粒尺寸,而且改变了基体中第二相的种类、数量、尺寸及分布。由于 Y 是表面活性元素,它可以很容易地在固液界面处偏析且被吸收到生长前沿,从而改变合金凝固过程中的固液界面能和表面能,增大合金的成分过冷度,使 $\alpha\text{-Mg}$ 枝晶分枝过程加剧,二次枝晶增多导致枝晶间距减小,产生晶粒细化,同时,添加 Mg-30wt%Y 中间合金本身可能起到成核剂的作用^[35]。因此,随着 Y 含量的增加,合金的晶粒尺寸逐渐减小。

因为不同元素之间的电负性差异在一定程度上决定了凝固过程中第二相的形成,因此,由图 4~图 6 能够看出,含 Y 合金中 Al 和 Y 元素会优先发生共晶反应: $2\text{Al}+\text{Y}\rightarrow\text{Al}_2\text{Y}$, Al_2Y 相与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的原子间距错配小于 2%,作为铸造镁合金的有效晶粒细化剂具有很强的潜

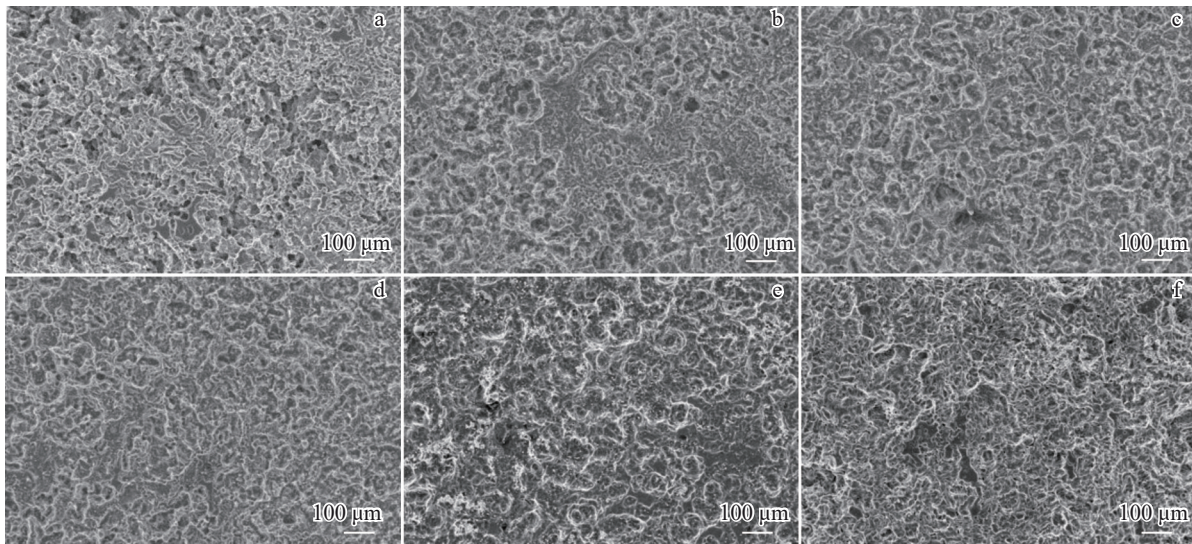


图11 铸态Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY合金在3.5% NaCl溶液中浸泡72 h无腐蚀产物的SEM照片

Fig.11 SEM images of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY alloys immersed in 3.5wt% NaCl solution for 72 h without corrosion products: (a) $x=0$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$, (d) $x=3.0$, (e) $x=4.0$, and (f) $x=5.0$

力^[30]。在非平衡热力学条件下,除了共晶反应外,还会发生另一种包晶反应: $3Al_2Y+L\rightarrow Al_{11}Y_3$ ^[30,36-37]。 $Al_{11}Y_3$ 相在形成过程中吸附了部分低熔点的Zn元素,导致了 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相的形成,且Zn原子可以存在于含RE的相中,而不改变含RE相的晶胞类型^[38]。当Y含量为3.0wt%时, α -Mg与片层状和针状 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相耦合生长最终造成了分支状形貌分布,分支结构形貌的 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相对 α -Mg枝晶的快速生长也起到阻碍作用,能够在一定程度上产生细化晶粒的效果^[30]。

晶粒的大小、合金化元素、第二相的种类、尺寸及分布对铸态合金的性能增强有着关键作用^[39]。当Y含量在0~3.0wt%时,合金的力学性能和耐腐蚀性能随着Y含量的增加而增大。由于 α -Mg基体中第二相颗粒的数量和尺寸较小且分布较为均匀,因此,在该范围内晶粒尺寸的大小是影响合金力学性能及耐腐蚀性能的主要因素。合金的强度(σ)与晶粒尺寸(d)的关系遵循Hall-Petch方程^[40]: $\sigma=\sigma_0+kd^{-1/2}$,其中 σ_0 表示单晶体的屈服强度, k 表示与晶界结构有关的常数。晶粒的细化能够显著提高单位面积上的晶界数量,在塑性变形过程中,引起位错在晶界处的堆积,增加位错绕过晶界的能量,形成晶界强化,从而提高合金的力学性能。此外,在腐蚀过程中,晶界数量的增加有助于在合金表面生成较为致密和稳定的氧化物膜,改善合金的耐腐蚀性能^[41-42]。合金中加入的其它元素会溶于基体中替代或填补空位,从而导致一定程度的晶格畸变发生,这些畸变在塑性变形过程中会增大位错运动的阻力,提高合金的强度。同时,合金中添加适量的Y元素不仅能够降低镁合金 c/a 轴的比值,而且可以减小锥面滑移所需的临界分切应力,促进多个滑移系开动,提

高合金的塑性变形能力,此外,在腐蚀过程中Y元素的加入能够降低氯离子对腐蚀过程中 $Mg(OH)_2$ 膜的侵害,促进稀土氧化膜的形成,作为物理腐蚀屏障提高合金的耐腐蚀性能^[27,43]。由于镁合金存在电化学活性不均匀的问题,因此其腐蚀方式以微电偶腐蚀为主。当合金元素溶解到基体中时,基体的化学成分发生了改变,导致基体的 E_{corr} 提高,缩小了合金基体与第二相颗粒之间的电位差,从而削弱了合金发生微电偶腐蚀的动力,使合金在腐蚀介质中更加稳定^[44]。当Y含量为3.0wt%时,不规则块状 Al_2Y 相和针状 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相的存在可以有效地钉扎位错,阻碍晶界的移动,成为可移动滑动体系的有效屏障,从而提高合金的力学性能^[37]。此外,在塑性变形时部分片层状 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相能够降低金属间化合物的应力集中,延长塑性变形阶段,提高合金的伸长率^[35,45]。在腐蚀过程中,虽然不规则块状 Al_2Y 相和片层/针状 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相作为阴极相加速了 α -Mg基体的溶解,但是部分片层状的 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相呈现出半连续的分支结构形貌,这种形貌可以作为屏障阻碍合金的进一步腐蚀。因此,当Y含量在0~3.0wt%范围内时,随着Y含量的增加,晶粒尺寸快速减小,第二相颗粒数量及尺寸逐渐增大,晶粒尺寸的减小及第二相颗粒的析出对合金产生了一定的正面效果,在该成分范围内合金的强化以细晶强化和第二相强化为主,合金的力学性能和耐腐蚀性能逐渐增强。

当Y含量在4.0wt%~5.0wt%时,从图3中能够看出,随着Y含量的进一步增加,晶界处不规则块状 Al_2Y 相和分支结构形貌的 $(Al, Zn)_{11}Y_3$ 相的数量和尺寸随之增大,在拉伸变形过程中,由于较多的大尺寸第二相颗粒的晶格与基体晶格之间存在不匹配的关系,这会导致晶体结

构的变形和局部应力的增加,形成应力集中区域,成为裂纹的萌生点,导致合金的力学性能下降。此外,不规则块状 Al_2Y 相及片层/针状 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相的存在虽然能够在一定程度上抑制腐蚀的扩展,但也为微电偶腐蚀引入了更多的反应源,加速了 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的溶解,导致合金的耐腐蚀性能逐渐降低。因此,当 Y 含量大于 3.0wt% 时,晶粒尺寸变化较为平缓,晶粒细化产生的积极作用要小于第二相颗粒数量及尺寸增大所带来的消极作用,第二相强化占据主导地位,合金的力学性能和耐腐蚀性能随着 Y 含量的增加而减小。

5 结 论

1) 随着 Y 元素的加入, $\text{Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY}$ ($0 \leq x \leq 5.0\text{wt}\%$) 合金的晶粒尺寸逐渐减小,含 Y 元素合金的显微组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体、不规则块状 Al_2Y 和分支形貌的 $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ 相组成。

2) 当 Y 含量在 0~3.0wt% 时,随着 Y 含量的增加,在细晶强化、固溶强化和第二相强化耦合的作用下,合金的力学性能逐渐增大;当 Y 含量在 4.0wt%~5.0wt% 时,第二相颗粒的数量及尺寸增大,在拉伸过程中会诱发第二相颗粒周围的应力集中,从而导致合金的力学性能随 Y 含量的增加逐渐减小。当 Y 含量为 3.0wt% 时,铸态合金表现出良好的力学性能,UTS、YS 及 EL 分别为 $210.47 \pm 2.26 \text{ MPa}$ 、 $132.71 \pm 2.28 \text{ MPa}$ 和 $(16.56 \pm 1.11)\%$ 。

3) 当 Y 含量在 0~3.0wt% 时,在晶粒细化的作用下,合金的耐腐蚀性能随着 Y 含量的增加逐渐增大,当 Y 含量在 4.0wt%~5.0wt% 时,较多且粗大的第二相颗粒增强了微电偶腐蚀的阴极反应,导致 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的溶解速率增加,合金的耐腐蚀性能随着 Y 含量的增加逐渐减小。当 Y 含量为 3.0wt% 时,合金具有较好的耐腐蚀性能,其平均失重腐蚀速率和析氢腐蚀速率分别为 4.87 ± 0.30 及 $4.69 \pm 0.31 \text{ mm/a}$ 。

参考文献 References

- [1] Mei Wanwan, Pang Hao, Li Quanan et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 2545
- [2] Wang Xuezhao, Wang Youqiang, Ni Chenbing et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(7): 2177
- [3] Wang Jingjing(王晶晶), Chen Xiongfei(陈雄飞), Hao Xuelong(郝雪龙) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(12): 1092
- [4] Bahmani A, Arthanari S, Seon S K. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(1): 38
- [5] Jia Zheng(贾征), Yu Bing(喻兵), Fu Li(付丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 568
- [6] Kulekci M K. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2008, 39: 851
- [7] Hu Guangshan, Xing Bo, Huang Fengli et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 689: 326
- [8] Hu Guangshan, Zhang Dingfei, Guo Fei et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(1): 52
- [9] Shi Y, Liu X Q, Liu Z L et al. *Journal of Mining and Metallurgy*[J], 2022, 58(1): 51
- [10] Su Chen, Wang Jingfeng, Hu Hao et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 885: 160557
- [11] Candan S, Candan E. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(4): 642
- [12] Peng Xiang, Sun Jiawei, Liu Hongjie et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(1): 134
- [13] Jiang Bin, Dong Zhihua, Zhang Ang et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(6): 1741
- [14] Morishige Taiki, Obata Yutaro, Goto Takayuki et al. *Materials Transactions*[J], 2016, 57(10): 1853
- [15] Huang Yuanding, Dieringa Hajo, Hort Norbert et al. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(10): 894
- [16] Weiler J P. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(11): 4235
- [17] Chen Yiming, Lv Hao, Zhou Yunxuan et al. *Materials & Design*[J], 2023, 235: 112385
- [18] He Guangming, Zhou Yunxuan, Gu Zuohong et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 885: 145664
- [19] Feng Hui, Liu Shuhong, Du Yong et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2330
- [20] Zheng Liuwei, Zhuang Yongpeng, Li Junjian et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(6): 1866
- [21] Liu Wei, Wu Boqiang, Liu Hairong et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(3): 812
- [22] Ding Zhibing, Zhang Shuai, Zhao Yuhong et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(3): 824
- [23] Fan Wenxue, Bai Yu, Li Guangyang et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(4): 1119
- [24] Yang Yao, Cao Sijun, Ying Tao et al. *Corrosion Communications*[J], 2023, 11: 12
- [25] Li Pengyu, Sun Yufeng, Zhu Shijie et al. *Materials Today Communications*[J], 2023, 37: 107562
- [26] Dai Jianwei, Dong Qiangsheng, Nie Yujin et al. *Materials & Design*[J], 2022, 221: 110980
- [27] Zengin Huseyin, Turen Yunus. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(3): 640
- [28] Shi Zhiming, Liu Ming, Atrens Andrej. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 579
- [29] Xiao Weilong, Jia Shusheng, Wang Lidong et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): L33
- [30] Fang Canfeng, Liu Guangxu, Hao Hai et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 658: 376
- [31] Stel'makhovych B, Stel'makhovych O, Kuz'ma Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 397(1-2): 115
- [32] Xie Huanjian, Liu Zili, Liu Xiqin et al. *Materials Letters*[J],

- 2022, 317: 132111
- [33] AbdelGawad M, Usman C A, Shunmugasamy V C *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(6): 1542
- [34] Xie Qiuyuan, Ma Aibin, Jiang Jinghua *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109842
- [35] Li Hechao, Zhu Xiangrong, Zhang Ya *et al. JOM*[J], 2020, 72(4): 1580
- [36] Zou Honghui. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(3): 580
- [37] Xie Huangjian, Liu Zili, Liu Xiqin *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766: 138359
- [38] Dong Xixi, Feng Lingyun, Wang Shihao *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(1): 90
- [39] Jiao Yufeng, Zhang Jinghuai, He Lili *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(1): 148
- [40] Zhang Yingbo, Gao Hong, Quan Gaofeng *et al. Advanced Materials Research*[J], 2011, 311–313: 697
- [41] Song Dan, Ma Aibin, Jiang Jinghua *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 481
- [42] Kim H S, Kim W J. *Corrosion Science*[J], 2013, 75: 228
- [43] Ci Wenjun, Deng Lili, Chen Xianhua *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 4107
- [44] Yao Huai(姚 怀), Xiong Yi(熊 毅), Liu Ya(刘 亚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4271
- [45] Rong Jian, Xiao Weilong, Zhao Xinqing *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 896: 162943

Microstructure and Properties of Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY ($0 \leq x \leq 5.0\text{wt}\%$) Alloys

Wang Yuhui¹, Yao Huai^{1,2}, Zhao Yanchun¹, Xiong Yi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals of Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: The influence of Y content on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of as-cast Mg-2.0Zn-0.3Mn-2.0Al-xY ($0 \leq x \leq 5.0\text{wt}\%$) alloys melted in a ZGJL0.01-40-4 medium-frequency induction furnace at 800 ± 5 °C was investigated. The results indicate that the second phases in the Y-containing alloys are mainly composed of Al_2Y and $(\text{Al}, \text{Zn})_{11}\text{Y}_3$ phases. With the increase in Y content, the grain size of alloy is gradually decreased, while the content and size of the second phases are gradually increased. The mechanical properties and corrosion resistance show a trend of firstly increasing and then decreasing. When the Y content is 3.0wt%, the alloy exhibits good mechanical properties and corrosion resistance due to the coupled effects of grain size and type, size, and distribution of the second phase. Its ultimate tensile strength, yield strength, and elongation are 210.47 ± 2.26 MPa, 132.71 ± 2.28 MPa, and $(16.56 \pm 1.11)\%$, respectively. The average mass loss corrosion rate and hydrogen evolution corrosion rate are 4.87 ± 0.30 and 4.69 ± 0.31 mm/a, respectively.

Key words: magnesium alloy; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

Corresponding author: Yao Huai, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-64231846, E-mail: yh1978@haust.edu.cn