

Ba 与富 La 稀土复合变质对 Mg 合金 显微组织和性能的影响

卞松刚, 李子全, 陈 可, 刘劲松, 杨继年, 孙颖迪, 王玉雷

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211100)

摘 要: 采用光学显微镜、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪等研究复合添加 Ba 与富 La 稀土对 Mg-6Zn-4Si 合金显微组织、力学性能和腐蚀性能的影响。结果表明: Ba 与富 La 稀土的复合添加起到协同变质 Mg_2Si 的作用; 当同时添加 0.5% Ba 和 0.5% 富 La 稀土时, 变质效果最好, 初生 Mg_2Si 变为细小的多边形, 平均尺寸为 20 μm , 共晶 Mg_2Si 呈短杆或颗粒状弥散分布于基体中; 此时, Mg-6Zn-4Si 合金的室温和高温抗拉强度较基体合金分别提高 45.7% 和 52.4%, 伸长率分别提高 64.3% 和 62.5%, 腐蚀速率较变质前降低 71.8%, 腐蚀电流密度减小为 $3.127 \times 10^{-5} A/cm^2$, 降幅达一个数量级。

关键词: Mg-6Zn-4Si 合金; 合金化; 显微组织; 力学性能; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of combinative modification of Ba and La-rich on microstructure and properties of Mg alloy

BIAN Song-gang, LI Zi-quan, CHEN Ke, LIU Jin-song, YANG Ji-nian, SUN Ying-di, WANG Yu-lei

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

Abstract: The effect of combinative addition of Ba and La-rich rare earth on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg-6Zn-4Si alloy was investigated by optical microscopy, scan electron microscopy and X-ray diffractometry. The results indicate that addition of Ba and La-rich rare earth has combinative modification effect on Mg_2Si . When adding 0.5% Ba and 0.5% La-rich RE, the combinative effect is the best. The primary Mg_2Si changes into fine polygonal particles with the average size of about 20 μm . The eutectic Mg_2Si changes into short bars or small particles. The mechanical properties and corrosion resistance of the Mg-6Zn-4Si alloy with 0.5%Ba and 0.5% La-rich RE are the best. The room and high temperature tensile strength are increased by 45.7% and 52.4%, respectively. The elongation is increased by 64.3% and 62.5%. The corrosion rate is 71.8%, which is lower than that of the base alloy. The corrosion current density is $3.127 \times 10^{-5} A/cm^2$, which is reduced nearly an order.

Key words: Mg-6Zn-4Si alloy; alloying; microstructure; mechanical properties; corrosion properties

镁合金以密度低、比强度和比刚度高而广受关注, 但低强度和较差的耐蚀性也大大限制其在工程材料中的应用^[1-3]。通过合金化或引入第二增强相是提高镁合金性能的有效途径^[4-5]。如 WANG 等^[4]向 AM50 镁合金中添加 Y 和 Ce, 显著细化镁合金的显微组织, 并提高镁合金的室温和高温力学性能。CANDAN 等^[6]研究表明, 向 AZ91 镁合金中添加 Pb 可显著提高其力

学和耐蚀性能。此外, 在镁合金中添加 Si 并形成均匀细小的金属间化合物 Mg_2Si , 可以显著提高镁合金的力学和耐蚀性能^[7-10]。 Mg_2Si 具有高熔点、高硬度、低密度和低膨胀系数等优点, 可作为镁合金有效的增强相^[7]。然而, 在普通铸造条件下得到的 Mg_2Si 相尺寸往往较为粗大, 使镁合金的性能显著降低。因此, 如何细化 Mg_2Si 并改善其形貌是提高含 Si 镁合金力学

和耐蚀性能的关键。

目前以添加微量元素(如 $\text{Ca}^{[7]}$ 、 $\text{P}^{[11]}$ 、 $\text{Sb}^{[10-12]}$ 、 $\text{RE}^{[13-14]}$ 等)进行变质处理 Mg_2Si 相的应用最为广泛。如 YUAN 等^[7-9]研究发现, Ca 能够细化 Mg-6Zn-1Si 的合金组织, 得到细小弥散的 Mg_2Si 增强相而显著提高镁合金的力学性能。SRINIVASAN 等^[10]的研究表明, 添加 Sb 使 Mg_2Si 由汉字状变为细小的多边形状可显著提高镁合金的耐蚀性能。然而, 目前采用多种元素对 Mg_2Si 进行复合变质处理的研究还鲜有报道, 尤其是对高 Si 含量的镁合金缺乏系统的研究。 Ba 与 Ca 属同族元素, 具有很好的阻燃性, 富 La 稀土具有与纯稀土相近的变质效果, 但价格低廉^[14]。因此, 本文作者以 Mg-6Zn-4Si 合金为研究对象, 采用 Ba 和富 La 稀土对 Mg_2Si 进行复合变质, 并对其显微组织、力学性能及耐蚀性能进行了较为系统的研究。

1 实验

将实验原料用纯 $\text{Mg}(99.9\%)$ 、纯 $\text{Zn}(99.9\%)$ 、纯 $\text{Si}(99.5\%)$ 、纯 $\text{Ba}(99.9\%)$ 和富 La 稀土($\text{La}85\%$ 、 $\text{Ce}10\%$ 、 $\text{Pr}4\%$ 、其它 1%) 在电阻炉中熔炼。制备过程采用 $0.6\%\text{SF}_6$ (体积分数)+ CO_2 混合气体保护, 合金在 720°C 下保温 20 min 。浇注预热到 250°C 的金属模具中。合金编号及其化学成分如表 1 所列。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys

Alloy No.	Mass fraction/%				
	Zn	Si	RE	Ba	Mg
1	6	4	—	—	Bal.
2	6	4	1	—	Bal.
3	6	4	0.75	0.25	Bal.
4	6	4	0.50	0.50	Bal.
5	6	4	0.25	0.75	Bal.
6	6	4	—	1.00	Bal.

采用光学显微镜、EDS、SEM、XRD 等手段进行合金组织和相分析。拉伸试样为片状, 尺寸为 $20\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 合金的室温和高温(150°C) 力学性能在万能试验机上进行, 拉伸速率为 1 mm/min 。

腐蚀试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 腐蚀介质为 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液。试样在腐蚀溶液中浸泡 24 h , 取出后在沸腾的铬酸溶液中清洗 10 min 去除腐蚀产物, 然后清洗、干燥后称其质量, 计算合金的宏观腐

蚀速率。实验结果取 3 个试样的平均值。

极化曲线测试在 CHI660A 型电化学工作站上进行。采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片电极, 工作电极为片状试样($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$), 试样经蜡封后与溶液的接触面积约为 1 cm^2 , 扫描速率为 1 mV/s , 扫描范围为 $-2\sim-1.2\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Ba 与富 La 稀土复合变质对 Mg-6Zn-4Si 合金显微组织的影响

图 1 所示为 Mg-6Zn-4Si 合金的显微组织。由图 1(a)可以看出, 基体合金中初生 Mg_2Si 呈粗大的树枝状, 尺寸甚至超过了 $100\text{ }\mu\text{m}$, 且分布极不均匀, 共晶 Mg_2Si 以大块的汉字状存在, 主要分布于初生 Mg_2Si 的周围。由图 1(b)~(f)可看出, 添加 Ba 与富 La 稀土元素后, 合金中 Mg_2Si 相的形貌和尺寸发生了显著变化。初生 Mg_2Si 由粗大的树枝状变成了细小的多边形状, 共晶 Mg_2Si 也变得细小均匀。当 Ba 与富 La 稀土的添加量均为 0.5% 时, 多边形状 Mg_2Si 数量增多, 平均尺寸达到 $20\text{ }\mu\text{m}$, 分布也更为均匀; 同时, 大块的汉字状共晶 Mg_2Si 数量明显减少, 且呈短杆状或细小的颗粒状弥散分布于基体中(见图 1(d))。对于合金 2、3、5 和 6, 初生 Mg_2Si 为细小的多边形状, 但共晶 Mg_2Si 仍为汉字状, 仅尺寸有所减小, 因此变质效果不如合金 4 的。图 2 所示为合金 1 和 4 的 XRD 谱。由图 2 可以看出, Mg-6Zn-4Si 合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 MgZn 和 Mg_2Si 相组成, 合金 4 中没有检测到新相的存在, 这可能是由于 Ba 与富 La 稀土的添加量较少所致。

图 3 所示为合金 4 中 Mg_2Si 颗粒相的 SEM 像及其核心质点的 EDS 谱。由图 3 可以看出, Mg_2Si 颗粒内部有一核心(“+”号所示)。EDS 分析结果表明, 其为富含 Ba 、 Mg 、 Si 的化合物。根据各元素含量计算得知 Ba 、 Mg 、 Si 的摩尔比约为 $1:2:2$, 由此可知这一核心质点可能为 BaMg_2Si_2 化合物。

根据 BRAMFITT^[15]提出的异质形核理论, 只有当形核基底与结晶相间的错配度 $\delta < 15\%$ 时, 才有可能成为异质形核核心。 Mg_2Si 与 BaMg_2Si_2 的空间点阵分别为面心立方和简单四方, Mg_2Si 的低指数晶面(001) 与 BaMg_2Si_2 的低指数晶面(001)的原子排布方式相同, 原子间距接近, 经计算得到二者的点阵错配度为 3.01% 。因此, BaMg_2Si_2 化合物可以作为 Mg_2Si 的异质形核核心。此外, 由于结晶过程为非平衡凝固, 当共晶反应发生时, 溶液中的 Si 含量已低于共晶点的

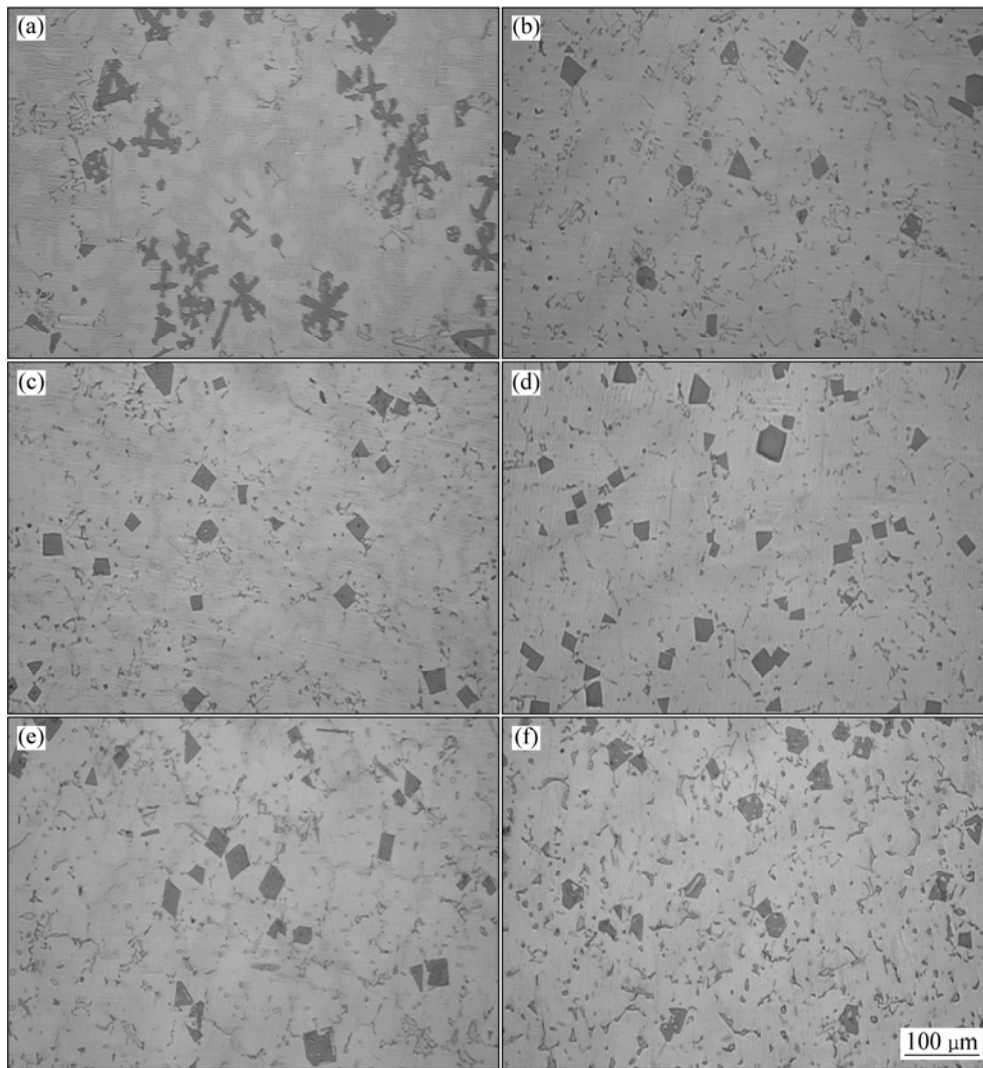


图 1 不同 Ba 和富 La 稀土含量 Mg-6Zn-4Si 合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of Mg-6Zn-4Si alloys with different Ba and La-rich RE contents: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4; (e) Alloy 5; (f) Alloy 6

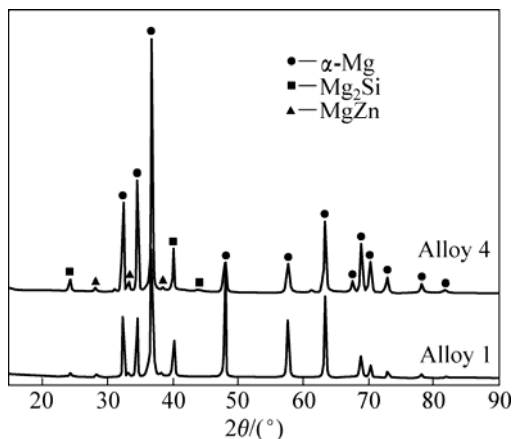


图 2 合金 1 和合金 4 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of alloys 1 and 4

Si 含量, 因此随后形成的共晶 Mg_2Si 数量较少。

同时, 富 La 稀土的加入也可有效地细化 Mg_2Si 相。众所周知, 稀土金属是一种表面活性元素, 在镁合金凝固的过程中, 可富集在 Mg_2Si 相的生长前沿。且 La 原子的原子半径较大, 改变了 Mg_2Si 的表面能, 毒化了 Mg_2Si 的生长步骤, 从而抑制 Mg_2Si 的各向异性生长^[14, 16]。

由图 1(d)可知, Ba 与富 La 稀土的复合添加起到了协同变质 Mg_2Si 的作用。这一方面是由于凝固初期 Mg_2Si 以 $BaMg_2Si_2$ 为核心形成了大量的晶核; 另一方面, 初生及共晶 Mg_2Si 的长大由于稀土元素的吸附而受到抑制, 从而获得了最佳的变质效果。对于 Ba 与富 La 稀土协同变质 Mg_2Si 的微观机理仍需进一步的研究。

2.2 Ba与富La稀土复合变质对Mg-6Zn-4Si合金力学性能的影响

表2所列合金在室温和150℃下的力学性能。由表2可以看出，Ba和富La稀土的加入显著提高了合金的抗拉强度和伸长率；当Ba和富La稀土的添加量均为0.5%（合金4）时，合金的力学性能达到了最大值，其中室温抗拉强度和伸长率相对基体合金分别提高了45.7%和64.3%，高温抗拉强度和伸长率分别提高了52.4%和62.5%。

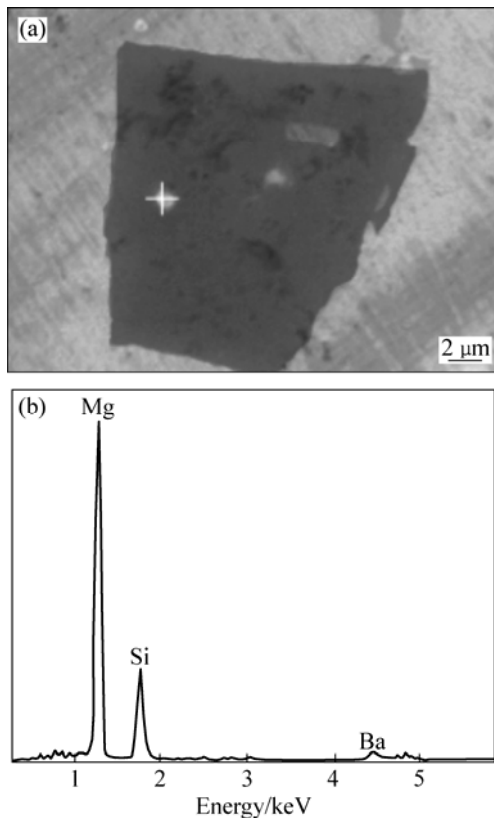


图3 合金4中Mg₂Si相的SEM像及其核心质点的EDS谱
Fig.3 SEM image of Mg₂Si particles (a) and EDS spectrum of core particle (b) in alloy 4

表2 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of alloys

Alloy No.	Room temperature		150	
	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Tensile strength/MPa	Elongation/%
1	127	2.8	105	4.8
2	158	3.6	138	5.8
3	163	3.9	145	6.2
4	185	4.6	161	7.8
5	177	3.7	153	7.3
6	160	4.1	148	6.2

合金的力学性能与组织密切相关，Mg₂Si的形貌、尺寸及其分布状态显著影响了镁合金的力学性能。合金1中Mg₂Si呈粗大的树枝状或汉字状，分布不均匀，极大地割裂基体组织，并在Mg₂Si与基体界面处产生较大的应力集中，当受到外加应力时，在这些应力集中区域极易产生裂纹而导致合金力学性能降低。添加Ba和富La稀土后，初生Mg₂Si变成了细小的多边形形状，共晶Mg₂Si尺寸也明显减小，分布更为均匀弥散，消除了Mg₂Si对基体的割裂作用。降低了应力集中，起到了第二相强化的作用；同时，由于基体合金与Mg₂Si的热膨胀率差异较大^[17]，在细小的Mg₂Si颗粒周围形成了高密度位错区，从而引起了位错增强^[11]。当Ba与富La稀土的添加量均为0.5%时（合金4），Mg₂Si的尺寸最小，分布最为均匀，且汉字状共晶Mg₂Si变成了短杆状或颗粒状弥散分布于基体中，有效钉扎住了晶界，起到了弥散强化的效果，因此合金4获得了最大的室温及高温抗拉强度和伸长率。

2.3 Ba与富La稀土复合变质对Mg-6Zn-4Si合金腐蚀性能的影响

2.3.1 腐蚀质量损失

图4所示为Mg-6Zn-4Si合金在3.5%NaCl溶液中浸泡24h的腐蚀速率。由图4可以看出，Ba和富La稀土的加入显著降低镁合金的腐蚀速率，其中合金4的腐蚀速率最低，较基体合金的腐蚀速率下降了71.8%，表现出最好的耐蚀性。

2.3.2 极化曲线

图5所示为合金1、2、4和6的极化曲线，其电化学拟合结果见表3。由表3可以看出，Ba及富La稀土元素的加入显著提高了基体合金的自腐蚀电位，

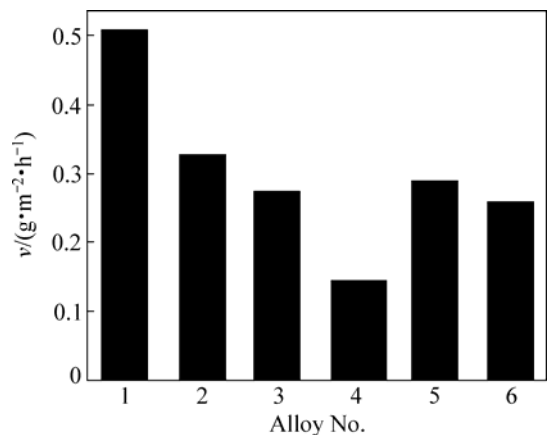


图4 合金1~6在3.5%NaCl溶液中浸泡24h后的腐蚀速率
Fig.4 Corrosion rate of alloys 1~6 dipped in 3.5%NaCl solution for 24 h

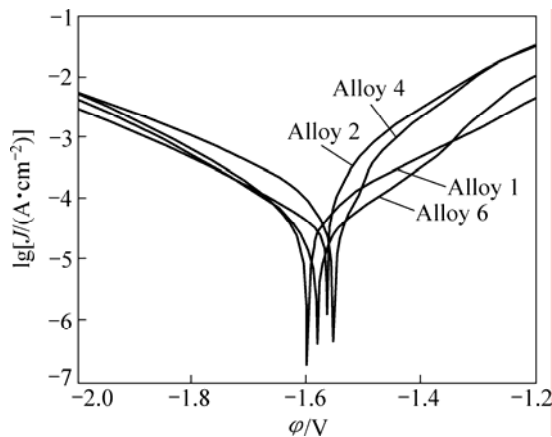


图5 合金1、2、4、6的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of alloys 1, 2, 4 and 6

表3 合金的电化学腐蚀数据

Table 3 Electrochemical corrosion data of alloys

Alloy No.	Corrosion electric potential/V	Corrosion current density/(A·cm ⁻²)
1	-1.600 7	1.666×10^{-4}
2	-1.581 1	6.340×10^{-5}
4	-1.553 3	3.127×10^{-5}
6	-1.564 7	5.174×10^{-5}

且腐蚀电流密度也得到了不同程度的降低。其中合金4的自腐蚀电位为 $-1.553\ 3\ \text{V}$,比基体合金提高了 $0.047\ 4\ \text{V}$;腐蚀电流密度为 $3.127 \times 10^{-5}\ \text{A/cm}^2$,比基体合金降低了近一个数量级。因此,Ba与富La稀土的复合添加使镁合金的耐蚀性能得到了显著提高。这与腐蚀失重法所得的实验结果基本吻合。

2.3.3 腐蚀形貌

图6所示为合金1和4在3.5%NaCl溶液中浸泡24 h后的腐蚀形貌。由图6可见,合金1腐蚀较为严重,在腐蚀产物剥落的地方出现了大面积的腐蚀坑,且主要分布于树枝状 Mg_2Si 相的周围(见图6(a));合金4腐蚀程度相对较小,除个别地方有腐蚀坑外,腐蚀较均匀,说明Ba与富La稀土的复合加入有效抑制Mg-6Zn-4Si合金的腐蚀(见图6(b))。

镁的自腐蚀电位较低,在腐蚀介质中,镁基体与第二相往往形成电偶腐蚀。根据HAMU等^[8]的研究,金属间化合物 Mg_2Si 对镁合金腐蚀具有双重作用,多边形形状的 Mg_2Si 可提高镁合金的耐蚀性,而汉字状的 Mg_2Si 对镁合金的耐蚀性能具有不利影响。本研究中,合金1中初生相 Mg_2Si 呈粗大的树枝状,且与 $\alpha\text{-Mg}$

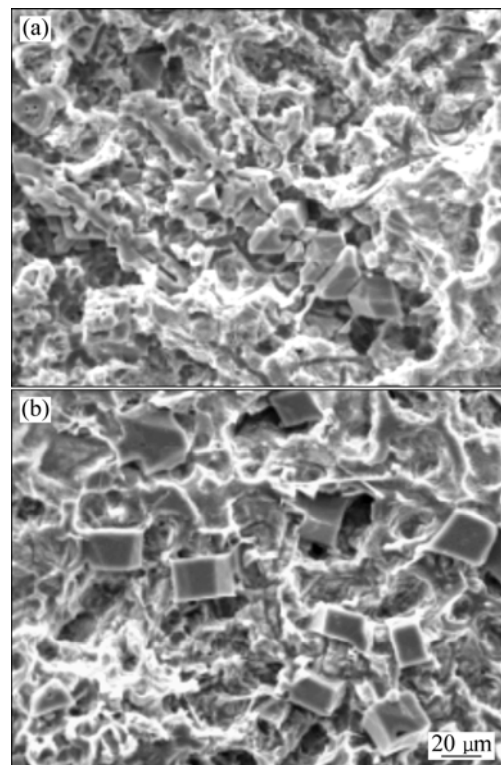


图6 合金1和4在3.5%NaCl溶液中浸泡24 h后的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of alloys 1(a) and 4(b) dipped in 3.5%NaCl solution for 24 h

基体结合不致密,有利于 Cl^- 沿界面渗入合金内部,且在界面处可能存在应力集中,从而加速了镁合金的腐蚀。因此,合金1中沿初生相 Mg_2Si 腐蚀最为严重,出现了大面积的腐蚀坑(见图6(a))。此外,由于共晶 Mg_2Si 呈大块的汉字状,严重割裂了基体,也进一步恶化镁合金的耐蚀性能。加入Ba与富La稀土元素后,Mg-6Zn-4Si合金中初生及共晶 Mg_2Si 的形貌和尺寸均得到不同程度的改善。尤其当两种元素的添加量均为0.5%时,变质效果最佳。这使得 Mg_2Si 与基体的界面结合更加致密,减少界面缺陷,降低了汉字状 Mg_2Si 对镁合金耐蚀性的不利影响,从而使Mg-6Zn-4Si合金的耐蚀性能得到显著提高。

3 结论

1) Ba与富La稀土起到了协同变质 Mg_2Si 的作用。当两种元素的添加量均为0.5%时,取得最好的变质效果,初生 Mg_2Si 变成了细小的多边形,平均尺寸达到了 $20\ \mu\text{m}$;共晶 Mg_2Si 数量明显减少,且变成了短

杆状或颗粒状,分布更加均匀。

2) Mg_2Si 的尺寸、形貌及其分布状态的改善显著提高 Mg-6Zn-4Si 合金的力学性能。当 Ba 与富 La 稀土的添加量均为 0.5% 时,合金的室温及高温力学性能均达到最优。

3) Ba 与富 La 稀土的复合变质使 Mg-6Zn-4Si 合金的耐蚀性能得到了较大提高。0.5%Ba+0.5%RE 的复合加入使合金的腐蚀速率降低了 71.8%, 自腐蚀电位提高了 0.047 4 V, 腐蚀电流密度为 $3.127 \times 10^{-5} A/cm^2$, 降低了近一个数量级。

REFERENCE

- [1] MORDIKE B L, Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 302(1): 37-45.
- [2] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 365.
DING Wen-jiang. Science and technology of magnesium alloys[M]. Beijing: Science Press, 2007: 365.
- [3] CZERWINSKI F, LIPIEC Z A. The microstructure evolution during semisolid molding of a creep-resistant Mg-5Al-2Sr alloy[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(12): 3433-3444.
- [4] WANG Ming-xing, Zhou Hong, WANG Lin. Effect of yttrium and cerium addition on microstructure and mechanical properties of AM50 magnesium alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(2): 233-237.
- [5] 吴玉锋, 杜文博, 聂祚仁, 曹林锋, 左铁镛. 颗粒增强镁基复合材料研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(1): 184-188.
WU Yu-feng, DU Wen-bo, NIE Zuo-ren, CAO Lin-feng, ZUO Tie-yong. Research status of particulate reinforced magnesium matrix composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(1): 184-188.
- [6] CANDAN S, UNAL M, TURKMEN M, KOC E, TUREN Y, CANDAN E. Improvement of mechanical and corrosion properties of magnesium alloy by lead addition[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 501: 115-118.
- [7] YUAN Guang-yin, LIU Man-ping, DING Wen-jiang, AKIHISA I. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Si-based alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 357: 314-320.
- [8] HAMU B G, ELIEZER D, SHIN K S. The role of Mg_2Si on the corrosion behavior of wrought Mg-Zn-Mn alloy[J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 860-867.
- [9] 宋海宁, 袁广银, 王渠东, 朱燕萍, 丁文江. 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.
SONG Hai-ning, YUAN Guang-yin, WANG Qu-dong, ZHU Yan-ping, DING Wen-jiang. Microstructure and mechanical properties of heat resistant Mg-Zn-Si-Ca alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(5): 956-960.
- [10] SRINIVASAN A, NINGSHEN S, MUDALI U K, PILLAI U T S, PAI B C. Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. *Intermetallics*. 2007, 15: 1511-1517.
- [11] 张金山, 高义斌, 裴利霞, 杜宏伟, 许春香, 韩富银. P 变质对 Si 合金化 AZ91 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1361-1367.
ZHANG Jin-shan, GAO Yi-bin, PEI Li-xia, DU Hong-wei, XU Chun-xiang, HAN Fu-yi. Effect of P modifying on microstructures and mechanical properties of Si alloying AZ91 magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(8): 1361-1367.
- [12] YUAN G Y, LIU Z L, WANG Q D, DING W J. Microstructure refinement of Mg-Al-Zn-Si alloys[J]. *Materials Letters*. 2002, 56: 53-58.
- [13] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, MA B X, WANG J G. Modification of Mg_2Si in Mg-Si alloys with yttrium[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 392: 130-135.
- [14] 黄晓锋, 王渠东, 刘六法, 朱燕萍, 袁广银, 卢晨, 丁文江. 混合稀土对 Mg-5Al-1Si 组织及性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(5): 795-798.
HUANG Xiao-feng, WANG Qu-dong, LIU Liu-fa, ZHU Yan-ping, YUAN Guang-yin, LU Chen, DING Wen-jiang. Effect of RE on the microstructure and properties of Mg-5Al-1Si alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(5): 795-798.
- [15] BRAMFITT B L. Effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. *Met Trans*, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [16] WANG Li-ping, GUO Er-jun, MA Bao-xia. Modification effect of lanthanum on primary phase Mg_2Si in Mg-Si alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26: 105-109.
- [17] 哈宽富. 金属力学性质的微观理论[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
HA Kuan-fu. Micro-theory of metallic mechanical properties[M]. Beijing: Science Press, 1983.

(编辑 李艳红)