

Sb、Y和Sc元素强化ZM5镁合金的比较研究

邱辉 林翰 杨明军 何绍付 付英杰

贵州航天风华精密设备有限公司 贵州贵阳 550000

摘要: 研究并比较了添加Sb、Y和Sc对ZM5镁合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: 铸态ZM5镁合金中添加0.5% Sb、0.5% Sc和0.5% Y不仅能对 $Mg_{17}Al_{12}$ 相进行改性细化, 而且能抑制 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形成。同时, 含Sb、Y和Sc的铸态ZM5镁合金晶粒得到有效细化并有效地提高了合金的室温力学性能。Sb、Y和Sc在 $Mg_{17}Al_{12}$ 变质细化中的差异可能与这些元素对 $Mg_{17}Al_{12}$ 生长抑制和过冷度的影响有关。

关键词: ZM5镁合金; Sb; Y; Sc; 微观组织; 力学性能

Comparative study of reinforced ZM5 magnesium alloy with Sb, Y and Sc elements

Hui Qiu, Han Lin, Mingjun Yang, Shaofu He, Yingjie Fu

Guizhou Aerospace Fenghua Precision Equipment Co., LTD., Guiyang, Guizhou 550000

Abstract: The effects of the addition of Sb, Y and Sc on the microorganization and mechanical properties of ZM5 magnesium alloy were studied and compared. The results show that the addition of 0.5% Sb, 0.5% Sc and 0.5% Y in the cast ZM5 magnesium alloy can not only modify the $Mg_{17}Al_{12}$ phase, but also inhibit the formation of the $Mg_{17}Al_{12}$ phase. Meanwhile, the cast ZM5 magnesium alloy grains containing Sb, Y and Sc were effectively refined and effectively improved the mechanical properties of the alloy at room temperature. The differences of Sb, Y, and Sc in $Mg_{17}Al_{12}$ metamorphic detailing may be related to the effects of these elements on $Mg_{17}Al_{12}$ growth inhibition and supercooling.

Keywords: ZM5 magnesium alloy; Sb; Y; Sc; microorganization; mechanical properties

1 引言

在众多ZM5合金的强韧化元素中, Sb、Sc和Y元素由于具有相对较好的力学性能和铸造性能, 被广泛应用于制备汽车零部件和其他结构组件^[1]。锑(Sb)是ZM5合金变质中常用的合金元素之一^[2]。有报道称, 在ZM5合金中加入Sb可以细化晶粒, 晶界上形成化合物, 提高合金的室温和高温强度以及蠕变性能和流动性^[3, 4]。钪(Sc)是铝合金晶粒细化过程中最重要的元素之一^[5, 6]。近年来, 有研究报道了钪在镁合金中的应用, Xiao等人^[7]发现, 在ZM5合金中添加0.3% Sc可以改善 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形态和分布, 从而提高室温和高温性能。此外, Yao等^[8]发现, 在ZM5合金中添加0.18~0.57% Sc可以细化晶粒, 提高合金的耐蚀性。钇(Y)是应用最广泛的稀土元素

之一, 主要是因为它在Mg中具有很高的溶解度^[9]。有报道指出, ZM5铸造合金中添加Y对初生相和析出相有重要影响, 改善了ZM5镁合金的室温和高温力学性能^[10]。

到目前为止, 我们已经对单独添加Sb、Sc或Y对ZM5合金组织和力学性能的影响进行了初步研究, 发现这三种元素对ZM5合金性能的影响是不同的。目前, 造成这些差异的原因尚不清楚, 尚无相关文献报道。为了获取更好的合金化和微合金化方法, 以提高ZM5合金的性能, 文中不仅探讨和比较了Sb、Y和Sc对铸态ZM5镁合金微观结构的影响, 还重点关注了导致这些差异的原因。试验结果揭示了各种合金元素的作用, 为镁合金合金化设计提供了参考。

2 试验材料与方法

实验原料为ZM5镁合金。首先, 将所用原材料切割、打磨、清洗、吹干、称量, 并将不锈钢坩埚预热至200℃后以备使用。其次, 将ZM5合金锭放入坩埚中, 在

作者简介: 邱辉(1984-), 男, 汉, 工程师, 硕士, 从事铝、镁合金铸造技术研究。

保护气氛 CO_2 和 SF_6 (100: 1) 下电阻炉加热至 740°C , 待充分熔化后, 根据不同合金成分实验组分别加入工业纯 Sb (纯度: 99.98 wt.%)、Mg-Sc 中间合金和 Mg-Y 中间合金。坩埚内金属熔化完全后, 将精炼剂加入熔体, 4 分钟搅拌后将浮渣去除, 而后将熔体在 725°C 进行 8 分钟静置保温。打渣并浇铸进提前预热至 200°C 的金属模具。表 1 列出实验合金的实际化学成分。

试样成分分析采用直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)。物相检测采用 XRD-700 日本岛津 X 射线分析仪。金相试样制备采用 4% 硝酸酒精。金相采集采用 Olympus GX712 金相显微镜。合金微观形貌观测, 采用 TESCAN VEGA2 扫描电子显微镜 (SEM)。合金微区成分分析, 采用 OXFORD INCA Energy 350 EDS 能谱仪。

表 1 试样化学成分 (质量分数.%)

Table1 Chemical compositions of the experimental alloys (wt.%)

合金	实际成分						
	Al	Zn	Mn	Sb	Sc	Y	Mg
ZM5	8.72	0.86	0.24	-			Bal.
ZM5+0.5Sb	8.84	0.74	0.21	0.46	-	-	Bal.
ZM5+0.5Sc	8.70	0.66	0.24	-	0.43		Bal.
ZM5+0.5Y	8.77	0.79	0.18	-	-	0.51	Bal.

3 结果与讨论

3.1 微观组织

图 1 为不同添加量的 ZM5 实验合金铸态的 XRD 结果。如图 1 所示, 所有铸态合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成。此外, 在 ZM5 合金中加入 0.5% Sb、0.5% Sc 和 0.5% Y 后, 分别在合金基体中形成了已有文献报道的 Mg_3Sb_2 、 Al_3Sc 和 Al_2Y 相^[3, 6, 10]。图 2、图 3 和表 2 分别为实验合金的 SEM 低倍、高倍图像和 EDS 结果。如图 2 所示, 在所有实验合金中均检测到 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 在含 Sb、Sc 和 Y 的合金中也分别检测到 Mg_3Sb_2 、 Al_3Sc 和 Al_2Y 相。从图 3a 中可以看出, ZM5 合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相具有两种形态。一种为连续和/或准连续网络, 具有块状和片层形态, 另一种为孤岛形状。然而, 在 ZM5 合金中加入少量 Sb、Sc 或 Y 后, 虽然 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相仍然明显, 但它们变得相对细小, 其形貌由连续和/或准连续的网络状变为孤岛状, 如图 3b、c 和 d 所示, 表明添加 0.5% Sb、0.5% Sc 和 0.5% Y 后可以有效地对 ZM5 合金中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相进行改性细化, 这与文献报道的结果一致^[8, 11, 15]。此外, 还发现添加 0.5% Y 对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的细化效率较高。其次分别是添加 0.5% Sc 和 0.5% Sb。此外, 含 Sb、Sc 和 Y 合金的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相体

积比原 ZM5 合金小。如图 2 所示, ZM5 镁合金加入 0.5% Sb、0.5% Sc 和 0.5% Y 后, 铸态合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相体积分

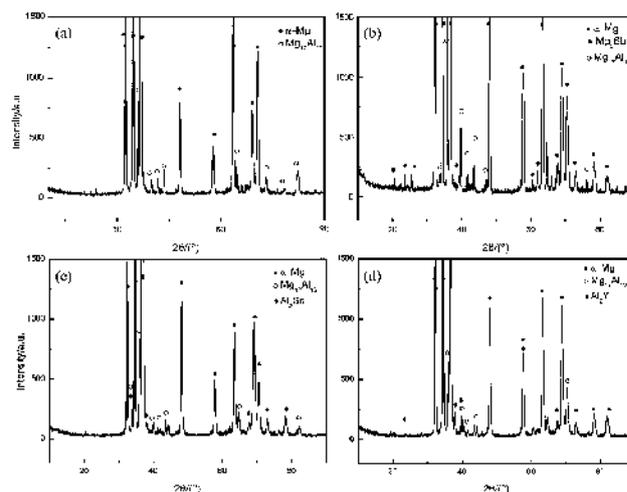


图 1 ZM5 镁合金材料 X 射线衍射图

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

Fig.1 XRD results of the as-cast experimental alloys

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

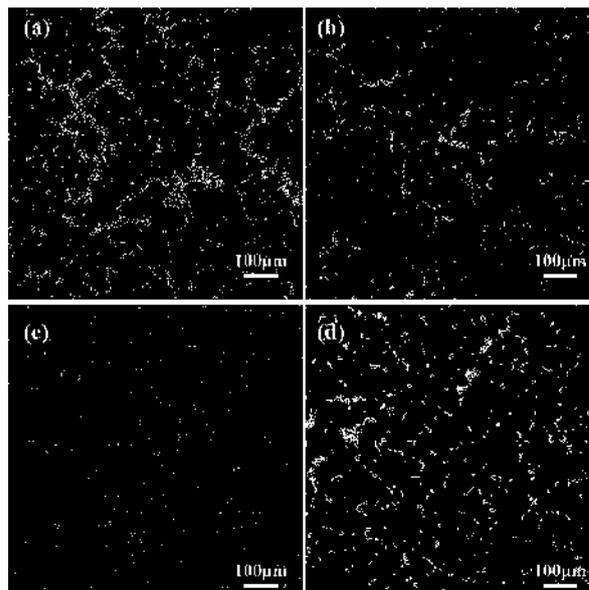


图 2 铸态 ZM5 镁合金材料 SEM 低倍微观形貌

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

Fig.2 Low magnification SEM images of the as-cast experimental alloys

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

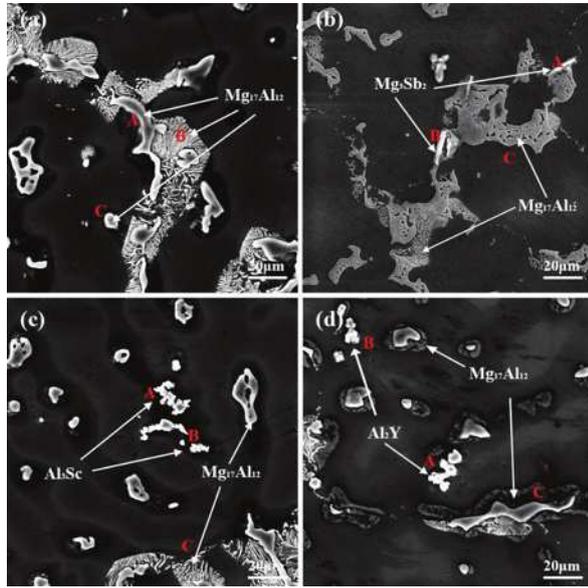


图3 铸态 ZM5 镁合金材料 SEM 高倍微观形貌
(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

Fig.3 High magnification SEM images of the as-cast experimental alloys

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

表2 试样EDS分析结果(原子分数, %)

Table 2 EDS results of the as-cast experimental alloys (at.%)

位置	元素						总计
	Mg	Al	Zn	Sb	Sc	Y	
Fig.3 (a) -A	59.57	38.14	2.29	-	-	-	100
Fig.3 (a) -B	78.43	17.76	3.81	-	-	-	100
Fig.3 (a) -C	62.02	37.98	-	-	-	-	100
Fig.3 (b) -A	70.35	6.62	-	23.03	-	-	100
Fig.3 (b) -B	74.62	2.65	-	22.73	-	-	100
Fig.3 (b) -C	64.03	27.17	-	-	-	-	100
Fig.3 (c) -A	53.55	35.73	-	-	10.72	-	100
Fig.3 (c) -B	64.03	27.17	-	-	8.80	-	100
Fig.3 (c) -C	62.02	30.73	7.25	-	-	-	100
Fig.3 (d) -A	11.54	59.19	-	-	-	29.27	100
Fig.3 (d) -B	31.90	47.27	-	-	-	20.83	100
Fig.3 (d) -C	65.03	28.65	6.32	-	-	-	100

以上结果表明, 铸态 ZM5 合金添加 0.5% Sb、0.5% Sc 和 0.5% Y 后, 不仅对 $Mg_{17}Al_{12}$ 相进行了变质细化, 而且抑制了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形成。此外, 尽管在铸态组织中不能直观看出元素添加后对晶粒的细化效果。但是,

ZM5 合金在经过 420℃ 下 12 小时固溶处理后, 如图 4 显示, 相比 ZM5 元合金, 添加 Sb、Sc 和 Y 后晶粒得到明显细化。如图 4 所示, 加入 0.5% Sc、0.5% Sb 和 0.5% Y。合金的平均晶粒尺寸分别为 80~32 μm 、33 μm 和 71 μm 。显然, 在铸态 ZM5 合金中添加 Sb、Sc 和 Y 可以有效细化合金的晶粒。此外, 固溶处理的结果还发现, 晶粒细化效率为添加 0.5% Sb 最好, 其次分别是添加 0.5% Sc 和添加 0.5% Y。

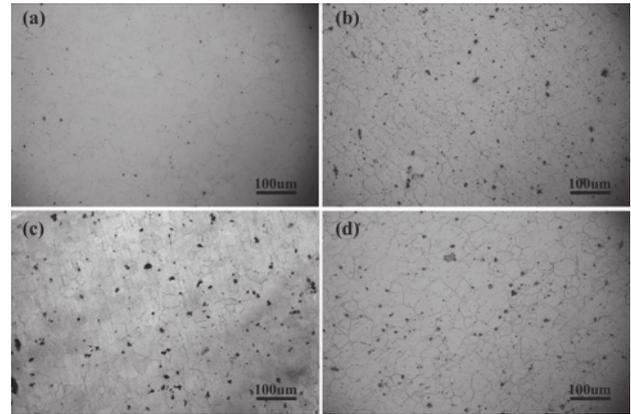


图4 固溶态 ZM5 镁合金材料金相形貌

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

Fig.4 Optical images of the as-solutionized experimental alloys

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

3.2 力学性能

对铸态试样进行室温拉伸性能测试, 包括极限抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 和伸长率 (Elong.), 结果详见表 3。结果可见含 Sb、Sc 和 Y 元素的合金强度和塑性均高于原 ZM5 镁合金, 表明加入少量 Sb、Sc 或 Y 可以提高合金的力学性能。这种情况可能与 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的改性, 以及合金的晶粒细化有关。众所周知, 沿晶界分布的细小均匀相更容易与位错形成交互作用, 有效阻碍

表3 铸态试样室温拉伸力学性能

Table 3 Tensile properties at RT for the as-cast experimental alloys

合金	拉伸力学性能		
	UTS/MPa	YS/MPa	Elong./%
ZM5	152	82	2.6
ZM5+0.5Sb	178	103	3.3
ZM5+0.5Sc	198	90	4.3
ZM5+0.5Y	202	85	6.7

位错运动并提高合金性能^[16]。显然, ZM5合金中的粗大Mg₁₇Al₁₂相与α-Mg基体间容形成应力集中萌生微裂纹, 同时割裂α-Mg基体, 会对合金的力学性能产生不利影响^[12]。因此, 在ZM5合金中加入0.5% Sb、0.5% Sc或0.5% Y后, 细化了合金中的粗大Mg₁₇Al₁₂相, 降低了微裂纹的生长趋势, 从而提高合金力学性能。

3.3分析

上述结果表明, 在铸态ZM5合金中添加Sb、Sc或Y后, 合金中Mg₁₇Al₁₂相发生了变质细化, 抑制了Mg₁₇Al₁₂相的形成。同时, 含Sb、Sc和Y的ZM5合金晶粒也得到有效细化。图5为铸态实验合金的SEM面扫描结果。观察到Sb、Sc和Y元素主要分布在晶界处。自从Sb、Sc和Y原子有相对较大的原子半径比铝和锌原子(7、17、18), 在凝固的Sb、Sc和Y元素可能富含ZM5合金的固液界面, 这将阻碍铝和锌原子的扩散并在凝固界面前诱导成分过冷。因此, 上述观察到的Sb、Sc和Y添加对铸态ZM5合金中Mg₁₇Al₁₂相的变质细化作用可能与Sb、Sc和Y的富集有关。

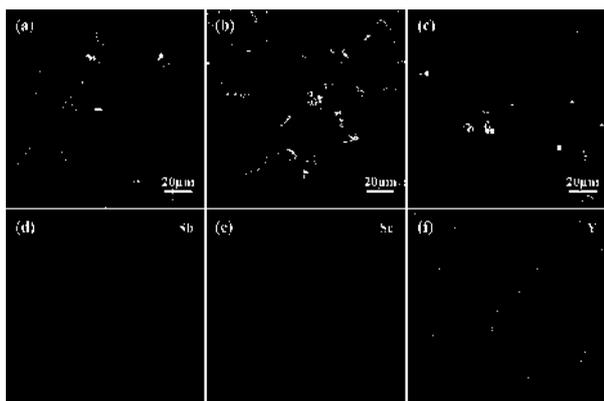


图5 铸态ZM5镁合金材料SEM扫描形貌

(a) ZM5+0.5Sb; (b) ZM5+0.5Sc; (c) ZM5+0.5Y;
(d) Sb元素面扫; (e) Sc元素面扫; (f) Y元素面扫。

Fig.5 Surface scanning results of the as-cast

(a) ZM5+0.5Sb; (b) ZM5+0.5Sc; (c) ZM5+0.5Y;
(d) mapping of Sb element;
(e) mapping of Sc element; (f) mapping of Y element.

众所周知, 镁合金中合金化和/或微合金化的晶粒细化机制与生长抑制效应有关^[13, 14]。从镁合金中各合金元素的生长限制因子(GRF)值来看^[15], Sc的生长限制因子值很高(3.96), 而Y和Sb元素的生长限制因子值较低, 分别为1.70和0.53。GRF值越大, 生长受限越强, 添加量越小, 晶粒细化能力越强。因此, 含Sc的ZM5合金比含Y的ZM5合金晶粒更细。然而, 根据上述信息,

Sb的生长限制因子值最低, 但晶粒细化效率含Sb的ZM5合金高于其他如图4所示, 表明上述机制不适合含Sb的ZM5合金。因此, 这需要进行进一步证实。

图6为不同添加量的ZM5实验合金铸态的DSC冷却曲线。结果表明: 在ZM5合金中加入0.5% Sb、0.5% Sc和0.5% Y后, 铸态合金的起始结晶温度分别从593.9℃变为574.4℃、575.3℃和583.2℃; 根据经典凝固理论, 临界形核半径r*与过冷度ΔT的关系如下^[15]:

$$r^* = 2\sigma / \Delta G_f = 2\sigma T_m / L_m \Delta T \quad (1)$$

$$\Delta T = T_m - T_1 \quad (2)$$

其中σ—单位面积界面能, G_f—体积自由能, T_m—平衡结晶温度, L_m—结晶潜热。由式(1)、(2)可知, 临界核半径随着T₁的减小而减小, 晶核形核能减小而形核率增大, 导致晶粒细化。根据以上分析推断, 含Sb的ZM5合金中含Sb细化晶粒效率最佳的可能原因主要与过冷度提高最大有关。

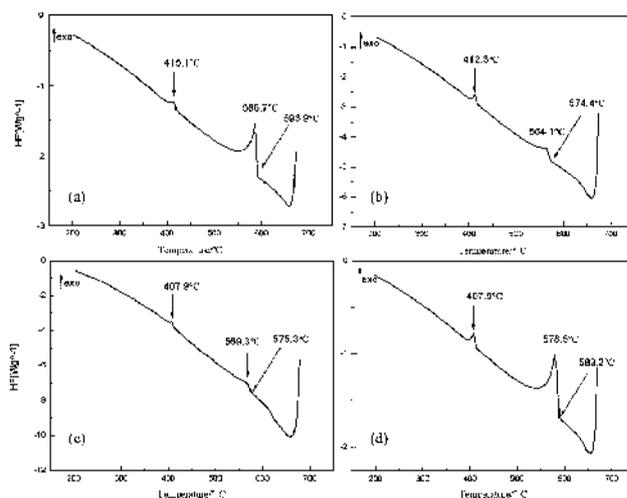


图6 铸态ZM5镁合金材料DSC曲线

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y

Fig.6 DSC cooling curves of the as-cast experimental alloys

(a) ZM5; (b) ZM5+0.5Sb; (c) ZM5+0.5Sc;
(d) ZM5+0.5Y.

另外, 由于Sb在镁中的固溶性有限, 在含Sb合金凝固过程中, Sb会富集在Mg₁₇Al₁₂生长界面前方的液体中。此外, 如图3b所示, 在含Sb合金中也发现了Mg₃Sb₂相, 它是Mg₁₇Al₁₂相的核心^[4], 这与含Sc和Y的合金不同。因此, 根据上述机理, 对含Sb合金中的Mg₁₇Al₁₂相进行改性和细化。虽然与N. Balasubramani等^[9]的结果一致, 但与Danhui Hou等^[21]的结果是矛盾的。这种差异是否与Sb

添加对ZM5合金的体积效应有关还是其他原因,我们小组将进行进一步的研究。

4 结论

添加0.5% Sb、0.5% Sc和0.5% Y不仅可以细化ZM5合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相,而且可以抑制 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形成。结果表明,添加0.5% Y对 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的细化效率最好,其次是0.5% Sc和0.5% Sb。同时,含Sb、Sc和Y的铸态合金晶粒得到有效细化,晶粒细化效率从高到低依次为0.5% Sb、0.5% Sc和0.5% Y。最终有效地提高了含Sb、Sc和Y的ZM5合金的铸态室温力学性能。Sb、Sc和Y对ZM5合金 $Mg_{17}Al_{12}$ 相变质细化作用的差异,可能与这些元素对生长抑制和过冷度的影响有关。

参考文献:

[1]王艳彬,陈文,黄少东,等.稀土镁合金热变形

行为和组织演变研究[J].精密成形工程,2020,12(6):123-129.

WANG Yan-bin, CHEN Wen, HUANG Shao-dong, et al. Hot Deformation Behavior and Microstructure Evolution of Rare Earth Magnesium Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(6): 123-129.

[2] Wang Q, Chen W, Ding W, et al. Effect of Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(13): 787-794.

[3] Yang M, F Pan, Cheng R, et al. Comparison about effects of Sb, Sn and Sr on as-cast microstructure and mechanical properties of AZ61 - 0.7Si magnesium alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 489(1-2):413-418.