

挤压态 Mg-9Al-Zn-0.5RE-Ca-Si 合金 微观组织和力学性能

臧兰兰¹, 郑媛^{2,3,4}, 阎帅¹, 王天宇¹, 李文斌¹, 车朝杰^{2,5}, 程丽任^{2,6}

(1.中车大连机车车辆有限公司, 辽宁 大连 116022; 2.中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022; 3.吉林大学 锻锻工艺研究所, 长春 130022; 4.长春设备工艺研究所, 长春 130012; 5.太原科技大学 重型机械教育部工程研究中心, 太原 030024; 6.中国科学院赣江创新研究院, 江西 赣州 341119)

摘要: 目的 改善 AZ91 镁合金在温度超过 120 °C 时的力学性能。方法 在 AZ91 合金中添加 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素。在 360 °C 下等温挤压, 平均挤压速度为 1.2 mm/s, 挤压比为 30 : 1, 以探究 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素对 AZ91 合金力学性能、物相组成和显微组织等的影响。结果 在 AZ91 挤压态合金中, 与添加 Si 元素相比, Ca 元素对挤压态合金的力学性能影响更大。在室温时, Mg-9Al-Zn-0.5RE-Si 挤压态合金的屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别是 254 MPa、306 MPa、7.0%, 而 Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca 挤压态合金的屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别是 308 MPa、330 Ma、7.1%。Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si 挤压态合金室温力学性能最佳, 其屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别是 351 MPa、383 MPa、7.4%, 说明 Ca、Si 这 2 种元素的协同作用可同时提高室温下 AZ91 合金的强度和塑性。在 150 °C 和 200 °C 下, Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si 合金仍然具有最佳的力学性能。在 150 °C 下, 其屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别为 174 MPa、225 MPa、31.8%。在 200 °C 下, 其屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别为 136 MPa、153 MPa、49%。挤压后合金中形成 [10 $\bar{1}$ 0]、[11 $\bar{2}$ 0] 平行于挤压方向的织构。结论 经过 360 °C 的热挤压后, 由于动态析出、动态再结晶和织构的作用, 显著提高了合金的拉伸性能。在室温、150 °C、200 °C 下, Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si 挤压态合金的力学性能最佳, 说明同时添加 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素有利于提高 AZ91 合金的耐热性。

关键词: 稀土镁合金; 挤压; 背散射电子衍射; 沉淀强化; 耐热性

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.05.004

中图分类号: TG379 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2023)05-0026-10

收稿日期: 2022-12-12

Received: 2022-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51901149); 国家重点研发计划(2020YFE0204500); 中国科学院赣江创新研究院自主部署项目(E055B003); 长春市科技发展计划(21GD03); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-CN-2021-3-4-15); 山西省青年科技研究基金(201901D211307); 山西省高等学校科技创新项目(019L0625)

Fund: National Natural Science Foundation(51901149); National Key R & D Plan(2020YFE0204500); Independent Deployment Project of Ganjiang Innovation Research Institute(E055B003); Changchun Science and Technology Development Plan(21GD03); Chinese Academy of Sciences(ZDRW-CN-2021-3-4-15); Shanxi Provincial Youth Science and Technology Research Fund(201901D211307); Shanxi Provincial University Science and Technology Innovation Project(019L0625)

作者简介: 臧兰兰(1976—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为轨道客车材料。

Biography: ZANG Lan-lan(1976-), Female, Senior engineer, Research focus: rail car materials.

通讯作者: 程丽任(1983—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为稀土镁合金。

Corresponding author: CHENG Li-ren(1983-), Male, Doctor, Associate Researcher, Research focus: rare earth magnesium alloy.

引文格式: 臧兰兰, 郑媛, 阎帅, 等. 挤压态 Mg-9Al-Zn-0.5RE-Ca-Si 合金微观组织和力学性能[J]. 精密成形工程, 2023, 15(5): 26-35.

ZANG Lan-lan, ZHENG Yuan, YAN Shuai, et al. Microstructure and Mechanical Properties of as-Extruded Mg-9Al-Zn-0.5RE-Ca-Si Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(5): 26-35.

Microstructure and Mechanical Properties of as-Extruded Mg-9Al-Zn-0.5RE-Ca-Si Alloy

ZANG Lan-lan¹, ZHENG Yuan^{2,3,4}, YAN Shuai¹, WANG Tian-yu¹, LI Wen-bin¹, CHE Chao-jie^{2,5}, CHENG Li-ren^{2,6}

(1. CRRC Dalian Rolling Stock Co., Ltd., Liaoning Dalian 116022, China; 2. State Key Laboratory of Rare Earth Resources Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 3. Roll Forging Technology Research Institute, Jilin University, Changchun 130022, China; 4. Changchun Equipment Technology Research Institute, Changchun 130012, China; 5. Engineering Research Center of Ministry of Education for Heavy Machinery, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 6. Ganjiang Innovation Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Jiangxi Ganzhou 341119, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the mechanical properties of AZ91 magnesium alloy at more than 120 °C. Ca, Si and La/Ce mixed rare earth elements were added to AZ91 alloy. Isothermal extrusion was carried out at 360 °C with an average extrusion speed of 1.2 mm/s and an extrusion ratio of 30 : 1 to explore the effects of Ca, Si and La/Ce mixed rare earth elements on the mechanical properties, phase composition and microstructure of AZ91 alloy. Ca had a greater effect on the mechanical properties of AZ91 extruded alloy than Si. At room temperature, the yield strength, tensile strength and elongation of Mg-9Al-Zn-0.5RE-Si extruded alloy were 254 MPa, 306 MPa and 7.0%, respectively. However, the yield strength, tensile strength and elongation of Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca extruded alloy were 308 MPa, 330 MPa and 7.1%, respectively. The mechanical properties of Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si extruded alloy at room temperature were the best, and its yield strength, tensile strength and elongation were 351 MPa, 383 MPa and 7.4%, respectively. It indicated that the strength and plasticity of AZ91 extruded alloy could be improved simultaneously through the synergistic action of Ca and Si. At 150 °C and 200 °C, Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si alloy still had the best mechanical properties. At 150 °C, the yield strength, tensile strength and elongation were 174 MPa, 225 MPa and 31.8% respectively. At 200 °C, the yield strength, tensile strength and elongation were 136 MPa, 153 MPa and 49% respectively. After extrusion, $[10\bar{1}0]$ and $[11\bar{2}0]$ textures parallel to the extrusion direction were formed in the alloy. After 360 °C hot extrusion, the tensile properties of the alloy can be significantly improved due to dynamic precipitation, dynamic recrystallization and texture. At room temperature, 150 °C and 200 °C, the mechanical properties of Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si are the best, indicating that the addition of Ca, Si and La/Ce mixed rare earth elements at the same time is beneficial to improving the heat resistance of AZ91 alloy.

KEY WORDS: rare earth magnesium alloy; extrusion; electron backscattered diffraction; precipitation strengthening; heat resistance

镁及镁合金是最轻的金属结构材料, 具有密度低、比强度高特点, 主要运用于轨道交通、航空航天和电子领域。AZ91 合金是目前用量较大的镁合金之一, 具有良好的室温力学性能、抗蚀性能以及机械加工性能, 同时合金成本低^[1]。添加稀土元素除了可以改善镁合金的力学性能外, 还可以改善镁合金的耐蚀性和耐热性。Zhang 等^[2]研究发现, 加入 1.5% (质量分数) Nd 后的 AZ91 具有更好的耐蚀性。与不含 Y 的 AZ91 合金相比, 含 Y 的 AZ91 合金横向截面的耐蚀性有所提高, 纵向截面的耐蚀性有所降低, 耐蚀性的变化与第二相的分散性、体积分数大小有关^[3]。含有稀土元素 Ce 或 La 的 AZ91 合金的耐蚀性明显增强, 除了能抑制微电偶腐蚀外, 还产生了有增强保护效果的腐蚀产物^[4]。此外, AZ91 合金的耐热性也是

需要考虑的, 其适用温度不超过 120 °C, 因 AZ91 合金中的主要强化相是低熔点的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 当温度超过 120 °C 时, $Mg_{17}Al_{12}$ 相发生软化, 使合金的强度和抗蠕变性能下降。添加重稀土元素会在提高镁合金耐热性的同时增加合金成本^[5-6]。相比之下, Ce、La 等轻稀土元素更便宜, 在自然资源中的含量也更加丰富。Ca 元素能够有效抑制高温下的晶界迁移, 可有效提高合金的耐热性^[7]。

高性能、低成本耐热镁合金的开发已经成为镁合金领域的焦点。通过低成本合金化提高 AZ91 合金的耐热性能具有重要意义。合金化同时也是提高 AZ91 室温力学性能的有效手段, 其目的是细化晶粒、改善化合物形态和分布状况从而提高合金力学性能, 进而扩大 AZ91 镁合金的应用范围^[8-10]。除了合金化以外,

研究者基于半固态搅拌铸造的方法制备出了双尺度 SiC_p/AZ91 镁基复合材料,再通过慢速挤压,在动态再结晶和动态析出的作用下,可同时提高材料的屈服强度(Yield strength, YS)和极限抗拉强度(Ultimate Tensile Strength, UTS)^[11]。

为了提高 AZ91 合金的耐热性,本文在 AZ91 合金中添加了 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素,通过 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素的协同作用,在细化晶粒的同时调整合金中化合物的种类和尺寸,尤其是大尺寸 Mg₂Si 相。在后续的挤压变形中,大量细小、弥散分布的第二相可以促进动态再结晶的发生,使再结晶晶粒尺寸低于 10 μm,通过细晶强化作用显著提升了合金的室温力学性能。晶粒细化后单位面积的晶界数量增加,不利于提高合金的高温力学性能,但是晶界处存在大量弥散分布的高熔点第二相,可以弥补低熔点 Mg₁₇Al₁₂ 相耐热性的不足,可以有效抑制晶界滑移,使 AZ91 合金的室温、高温力学性能同时提升。

1 实验

实验所需的 4 种合金(Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi)是在电阻炉中采用常规重力铸造工艺生产的,熔炼中采用 CO₂、SF₆(体积比为 98:2)混合气氛保护,以防止氧化。采用电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)对 4 种合金的化学成分进行测试,测试结果如表 1 所示。将铸锭置于真空/气氛管式电炉(SK-1 200 °C, Tianjin Zhonghuan Equipment, China)中固溶,固溶温度、固溶时间分别为 420 °C、20 h,将固溶后的铸锭取出后置于 100 °C 左右的热水中淬火,然后在 360 °C、挤压比为 30:1、平均挤压速度为 1.2 mm/s 的条件下进行挤压。

使用线切割技术(DK7732B-CG, Zhaoming CNC Equipment, China)沿平行于挤压方向取样,将样品用砂纸研磨后进行抛光,当样品表面无划痕后,使用苦味酸溶液(2.0 g 苦味酸+33 mL 酒精+6.0 mL 乙酸+5.0 mL 蒸馏水)进行金相腐蚀。通过倒置金相显微镜(OLYMPUS-PMG3, Japan)、场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, Japan)和场发射透射电子显微镜(JEM-2100F, Japan)分析合金的显微组织。在

粒径分布统计软件(Nano Measure 1.2)中使用线性截距法统计晶粒尺寸。为了分析相组成,使用 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8 Focus, Germany)在 40 kV、40 mA 下扫描 20°~90°(2θ)。将 TEM 样品手工抛光至 30~50 μm 的厚度,然后用带有液氮冷却系统的低能离子束进一步进行磨薄。EBSD 样品先进行机械抛光,之后在商用 AC₂ 溶液中进行电解抛光,然后在配置了 Oxford Instruments Nordlys Nano EBSD 探头的 VEGA 3 XMU 扫描电镜中进行测试,相关的 EBSD 分析在 Channel 5.0 软件中进行。沿挤压方向取下厚度为 3 mm、标距为 20 mm 的拉伸试样。常温拉伸实验、高温拉伸实验分别在 WSM-50KB、Instron-5869 (America) 万能实验机上进行。为了保证数据的可靠性,每一组实验测试 5 个拉伸试样。

2 结果与讨论

2.1 挤压态合金的显微组织

挤压态 A、B、C、D 合金的 XRD 衍射图谱如图 1 所示,其中样品的测试面均平行于挤压方向。可以看出,4 种合金均包含 α-Mg 相、β-Mg₁₇Al₁₂ 相、Al₁₁(La,Ce)₃ 稀土相,在含 Si 元素的 A、B、D 合金中还有 Mg₂Si 相存在,在 B、D 合金中除上述 4 种相外,还有 CaMgSi 三元相存在,在有 Ca 元素而无 Si 元素的 C 合金中只有 α-Mg 相、β-Mg₁₇Al₁₂ 相、Al₁₁(La,Ce)₃ 稀土相和 Al₂Ca 相存在。

挤压态 A、B、C、D 合金的金相组织如图 2 所示,其中箭头所指块状为 Mg₂Si 相。经挤压后,合金的显微组织为细小均匀的等轴晶,A、B、C、D 合金的平均晶粒尺寸分别为(6.6±0.5)、(5.1±0.3)、(4.2±0.2)、(3.8±0.2) μm,对比 4 种合金的平均晶粒尺寸可知,与同时添加 Ca、Si 元素相比,单独加入 Ca、Si 元素对晶粒的细化效果较差,这主要是因为细小的第二相在挤压过程中会抑制动态再结晶以及晶粒的长大。通过对比 A、C 合金可知,添加 Ca 比 Si 有更好的晶粒细化效果,这可能与形成的第二相类型、尺寸有关^[12]。

4 种挤压态合金的 SEM 照片如图 3 所示,其中样品的测试面均平行于挤压方向。可以看出,合金经

表 1 铸态 Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi 合金的化学成分
Tab.1 Chemical component of as-cast Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi alloy

Alloys	Al	Zn	Ca	Si	La	Ce	Mg
A	8.44	0.99	—	0.86	0.13	0.20	Bal.
B	8.19	1.11	0.51	0.73	0.21	0.37	Bal.
C	8.78	0.99	0.67	—	0.18	0.33	Bal.
D	9.16	1.12	0.45	0.49	0.19	0.32	Bal.

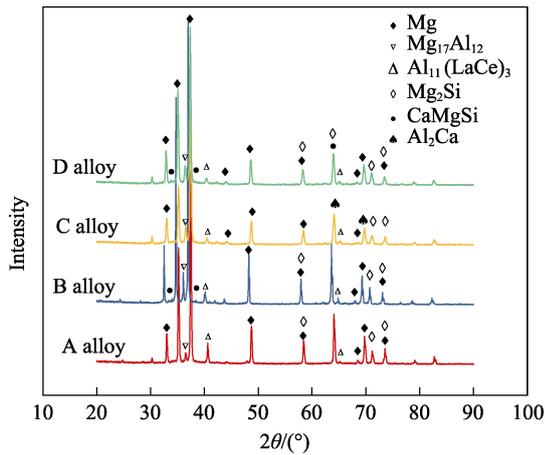


图 1 挤压态 A、B、C、D 合金的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of as-extruded A, B, C and D alloys: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

挤压后第二相沿挤压方向呈带状分布,有细小弥散分布的第二相,也有粗大的块状第二相。合金中的第二相主要是 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,一部分以细小块状或者球状分布于晶界或者晶粒内部,另一部分以较大尺寸的块状相沿样品的挤压方向分布,这种分布特征可以归因

于挤压态样品的形成过程^[13]。Li 等^[14]发现挤压态 AZ91 合金中晶界处存在的细小 Mg₁₇Al₁₂ 颗粒是由挤压过程中 Mg₁₇Al₁₂ 共晶相直接分离形成的,当大块的 Mg₁₇Al₁₂ 共晶相没有因形成这些颗粒而完全消耗时,将沿挤压方向分布。一般情况下,在挤压过程中,第二相以细小、弥散的分布形式析出,为再结晶提供大量的形核位置,使再结晶晶粒更加细小。除了在图 3 中观察到的微米级第二相颗粒外,在图 4 中还可以观察到大量动态析出的细小第二相。挤压态 D 合金 TEM 组织如图 4 所示。可以看出,在挤压态 D 合金中有长度约 500 nm 的细小晶粒析出,同时可以观察到长度约几十纳米的细小析出相。

挤压态合金 EBSD 再结晶组织以及再结晶晶粒统计结果如图 5 所示,其中黑色颗粒表示 Mg₂Si 相。A、B、C、D 4 种合金的再结晶分数分别为 53.2%、68.3%、91.7%、74.43%。在相同的挤压条件下,C 合金的再结晶程度最高,这可能与 C 合金中的 Ca 含量有关^[15]。D 合金中 Mg₂Si 相数量较少且相尺寸小(如图 3d 所示),而 CaMgSi 相弥散分布在合金晶粒中,对晶界起钉扎作用,可以抑制再结晶过程中晶粒

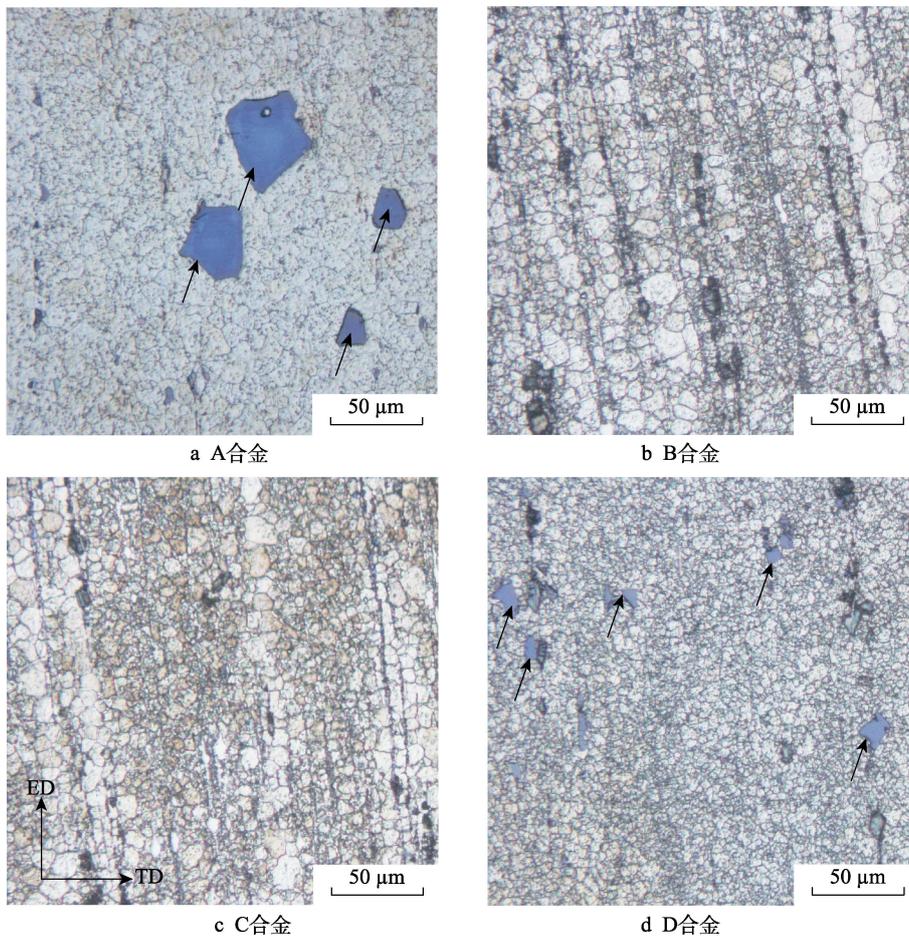


图 2 挤压态 A、B、C、D 合金的金相组织

Fig.2 OM images of as-extruded alloys: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

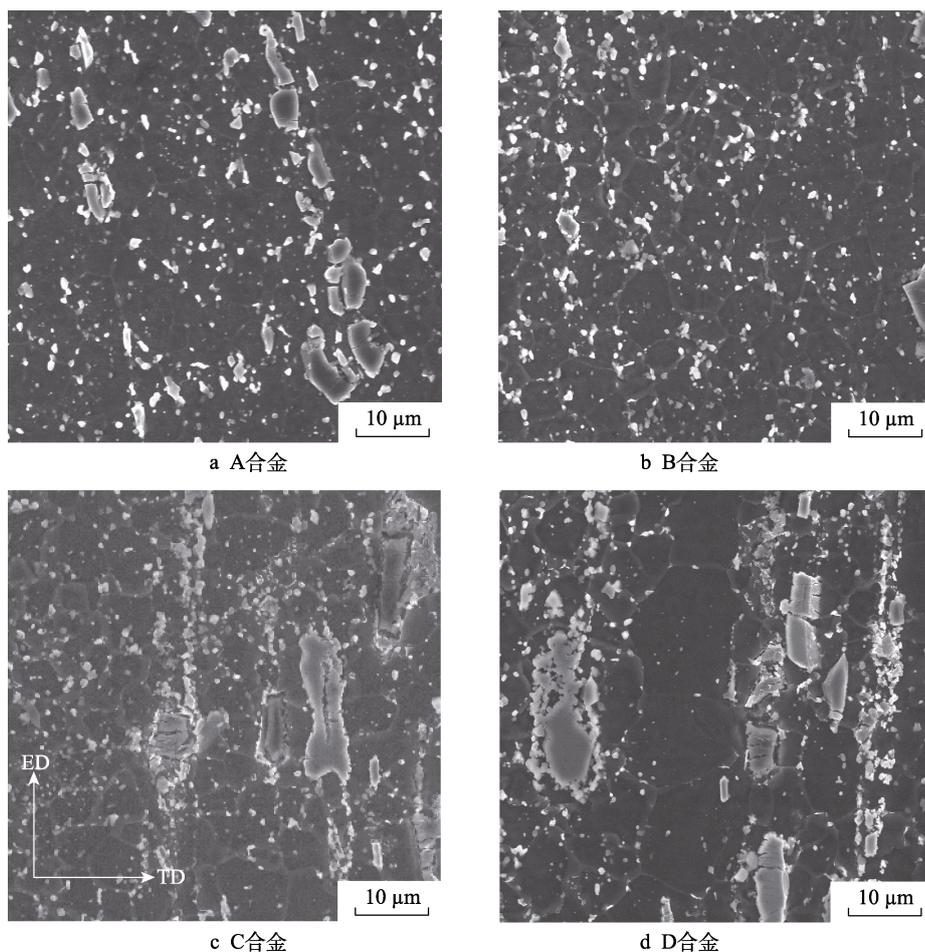


图3 4种挤压态合金的SEM照片

Fig.3 SEM images of 4 as-extruded alloys: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

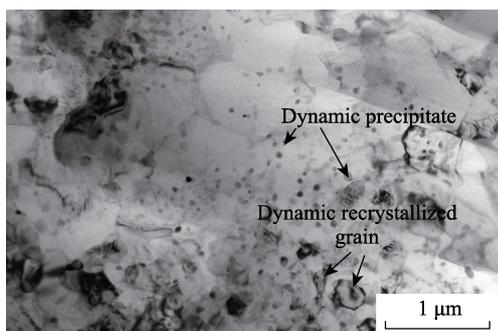


图4 挤压态D合金TEM组织

Fig.4 TEM micrographs of as-extruded D alloy

的运动,使合金晶粒发生细化。挤压态合金的反极图和极图如图6所示。可以看到,除了有大多数挤压态镁合金具有的 $[10\bar{1}0]$ 平行于挤压方向(ED)的典型挤压结构外^[16],还具有 $[11\bar{2}0]$ 平行于挤压方向(ED)的织构,A、B、C、D合金的最大极密度分别为7.91、6.63、8.77、8.53。

2.2 挤压态合金力学性能

挤压态A、B、C、D合金在室温、150℃、200℃下的拉伸性能如图7所示。可以看出,随着温度的升

高,合金的YS、UTS均降低,而伸长率有所提高。室温拉伸下合金不发生动态软化,直到达到抗拉极限后断裂。在高温下拉伸时,合金中的加工硬化和动态软化同时发生,达到拉伸极限后,因发生软化而继续变形,但是应力值随之下降,伸长率增加,在变形过程中动态再结晶起主导作用^[17]。

从图7a可以看出,A、B、C、D4种挤压态合金的YS和UTS依次升高。对比挤压态A、B合金发现,添加Ca以后,UTS几乎不变,YS增加了22MPa,伸长率由7.0%降低到6.25%,这可能是因为在挤压过程中形成了含Ca的脆性相^[18]。对比A、C合金发现,2种合金的伸长率分别为7.0%、7.1%,而挤压态C合金的强度和塑性同时提升,YS、UTS增量分别为54、24MPa,这可能与合金元素不同有关。4种挤压态合金经过挤压后除了通过再结晶使晶粒细化、第二相尺寸变小外,在挤压过程中还析出了大量细小的第二相,通过弥散强化作用提高了合金的强度。但是4种合金成分不同,晶粒和第二相的数量和尺寸都有差异,导致材料的力学性能也有所不同^[19]。4种合金中D合金晶粒尺寸最小,为 $(3.8\pm 0.2)\mu\text{m}$,单位面积上晶界最多,增加了位错运动的阻力,且合金中第

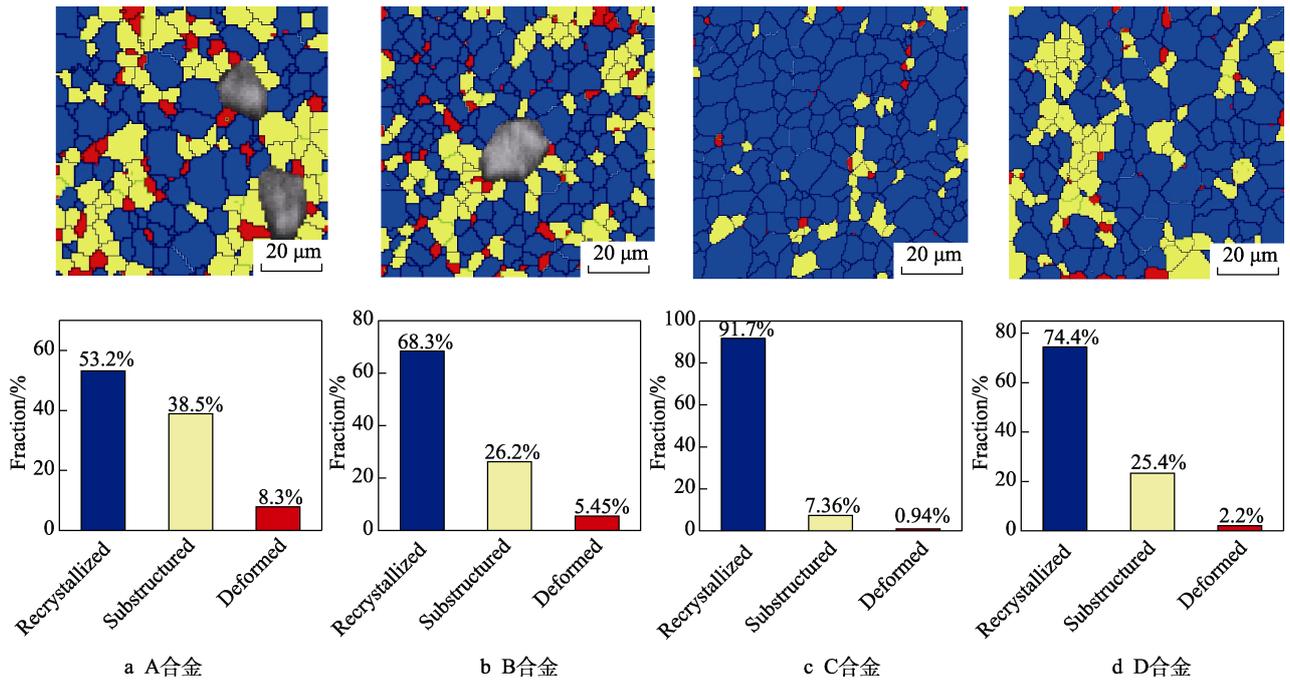


图 5 挤压态合金 EBSD 再结晶组织以及再结晶晶粒统计结果

Fig.5 Recrystallization structure and statistical results of recrystallization grain of as-extruded alloys: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

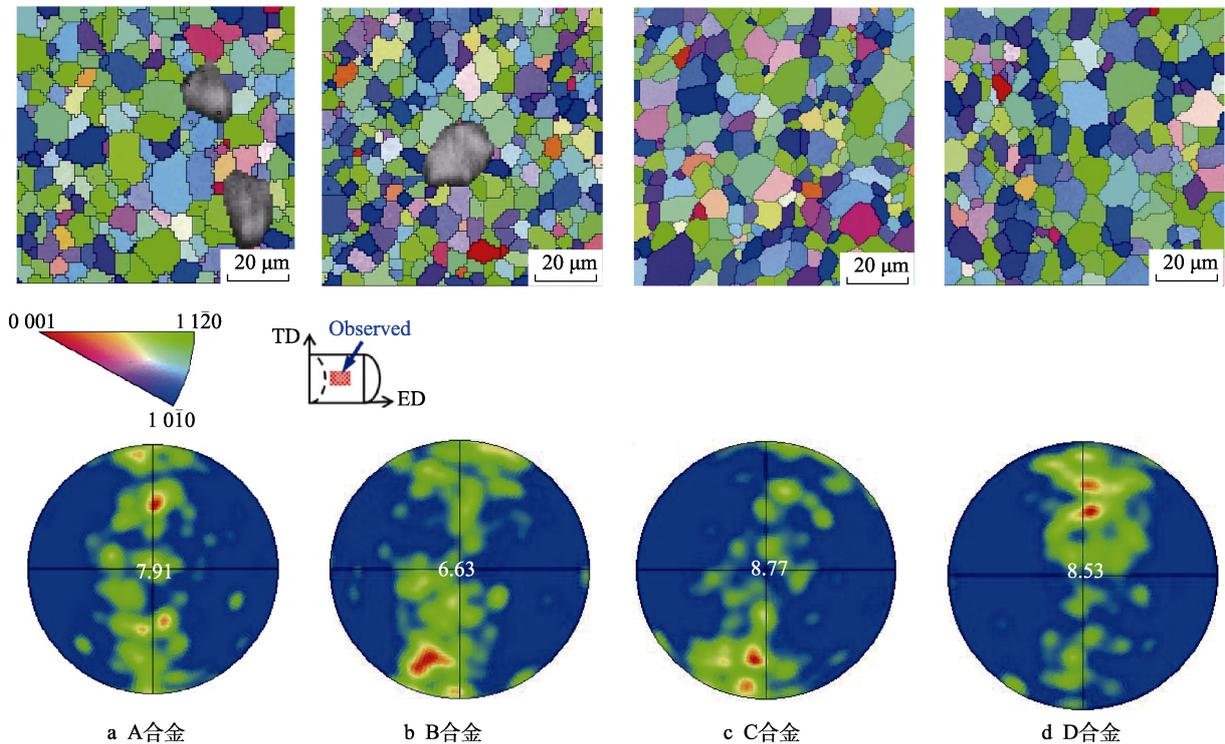


图 6 挤压态合金的反极图和极图

Fig.6 IPF maps and PF maps of the as-extruded alloys: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

二相的尺寸最小,对位错的钉扎作用最强,4种合金中D合金具有最佳的室温力学性能,室温下D合金的YS、UTS和伸长率分别为351 MPa、383 MPa、7.4%。由图7b和图7c可知,4种合金在150、200℃时的YS、UTS

大小趋势与室温时的一致,D合金都具有最佳的力学性能,150℃时D合金的YS、UTS和伸长率分别为184 MPa、225 MPa、31.8%,200℃时D合金的YS、UTS和伸长率分别为136 MPa、153 MPa、49%。

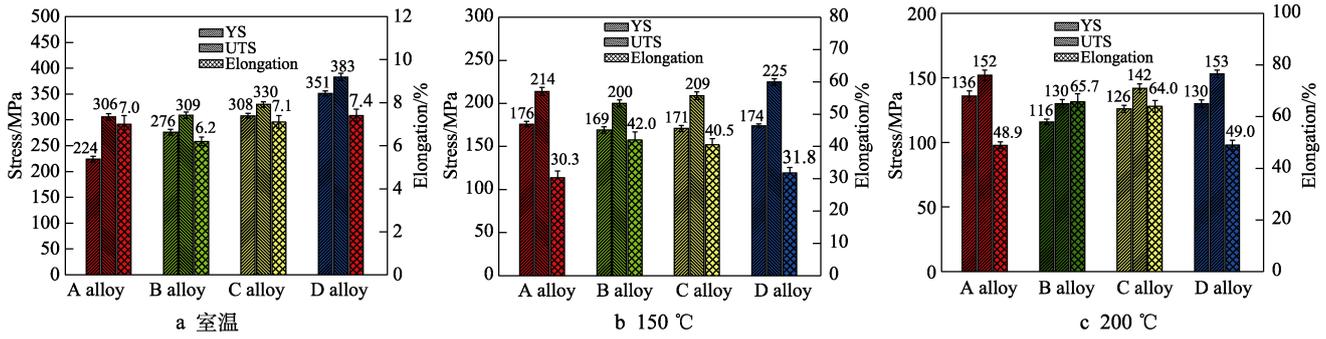


图7 挤压态 A、B、C、D 合金在室温、150 °C、200 °C 下的拉伸性能如图 7 所示

Fig.7 Tensile properties of as-extruded A, B, C and D alloys as shown in Fig.7: a) at room temperature; b) at 150 °C; c) at 200 °C

由于合金中再结晶程度较为完全(见图 5),综合考虑晶界(GBs)和合金元素的影响修正 Hall-Petch 方程,如式(1)所示^[20]。

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + \sigma_{GB} + \Delta\sigma_{Orowan} \quad (1)$$

式中: σ_{ys} 为屈服强度; σ_0 为摩擦应力; σ_{GB} 为晶界强化贡献的强度值; $\Delta\sigma_{Orowan}$ 为沉淀颗粒通过 Orowan 机制导致的潜在强度增量。其中, σ_{GB} 可以通过 Hall-Petch 关系计算得到^[20-21], 如式(2)所示。

$$\sigma_{GB} = k_y d^{-1/2} \quad (2)$$

式中: k_y 是 Hall-Petch 关系的斜率, 由文献[22]可知, 在 Mg-RE-Zn 合金中, 当 $\sigma_0=67$ MPa 时 $k_y=244$ MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$; d 为平均晶粒直径。在 4 种不同成分的挤压态合金中观察到了相似的颗粒尺寸和分布密度。Orowan 机制可用于评估强度增量^[23], 如式(3)所示。

$$\Delta\sigma_{Orowan} = \frac{MGB}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \lg \frac{d_p}{r_0} \quad (3)$$

式中: ν 为泊松比, $\nu=0.3$; λ 为有效平面颗粒间距; r_0 为位错核半径, 对于镁合金, $r_0=0.32$ nm; d_p 为颗粒的平均直径; M 为泰勒因子, $M \approx 2.5$; b 为滑动位错的 Burgers 矢量, 对于镁合金, $b \approx 0.23$ nm; G 为剪切模量, $G=16.5$ GPa。Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi 合金中晶界强化和沉淀强化的结构参数和强化贡献如表 4 所示。可知, 4 种合金的屈服强度预测

结果分别为 192.7、207.8、219.4、241.7 MPa。预测结果与拉伸实验结果存在差异的原因除了细晶强化、弥散强化外, 还需要考虑织构强化的影响, 挤压态合金中仍然存在回复组织, 可能含有一定量的位错。此外, 预测结果与式(2) — (3) 中参数的选择也有关。

在高温塑性变形过程中, 合金依赖位错运动、晶界滑动适应变形, 晶粒大小、第二相的尺寸和类型以及第二相的熔点都会影响合金的高温塑性变形行为。合金中虽然存在低熔点的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 不过经挤压后 4 种合金中高熔点 $\text{Al}_{11}(\text{LaCe})_3$ 相、 Mg_2Si 相、 Al_2Ca 相和 CaMgSi 相发生了细化, 有效阻碍了位错运动并防止晶界滑移。合金在 150、200 °C 下的力学性能也由细晶强化和弥散强化共同决定^[24-25]。

2.3 挤压态合金断口分析

挤压态合金在室温下的拉伸断口形貌如图 8 所示。由图 8a 可知, A 合金中有一定数量的撕裂棱和韧窝, 且韧窝较浅, 在部分韧窝的底部可以观察到第二相, 这主要是因为 A 合金中 Mg_2Si 相数量较多, 且是硬脆相, 在变形过程中由于位错塞积容易引起应力集中而形成裂纹源, 随着裂纹的不断扩展, 直至断裂^[26]。同时, 在第二相与集体的交界处会产生微孔, 微孔长大、聚合形成韧窝。4 种合金的断口形貌类似、塑性差不多。

挤压态合金在 150 °C 下的拉伸断口形貌如图 9 所

表 2 Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi 合金中晶界强化和沉淀强化的结构参数和强化贡献

Tab.2 Structural parameters and strengthening contributions from grain boundary strengthening and precipitation strengthening in Mg-9Al-Zn-0.5RE-xCa-ySi alloy

Alloys	GB strengthening		Orowan strengthening			YS predicted result/MPa
	$d/\mu\text{m}$	σ_{GB}/MPa	d_p/nm	λ/nm	$\Delta\sigma_{Orowan}/\text{MPa}$	
A	6.6	95.0	52	130	30.7	192.7
B	5.1	108.1	61	126	32.2	207.8
C	4.2	119.1	55	121	33.3	219.4
D	3.8	125.2	50	80	49.5	241.7

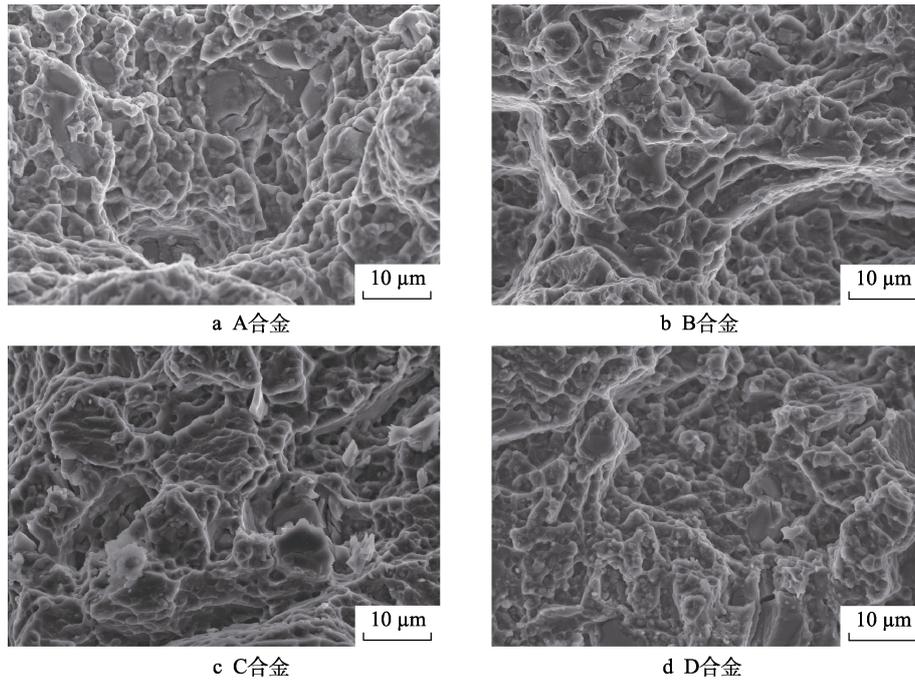


图 8 挤压态合金在室温下的拉伸断口形貌

Fig.8 SEM images from tensile fracture of as-extruded alloys at room temperature: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

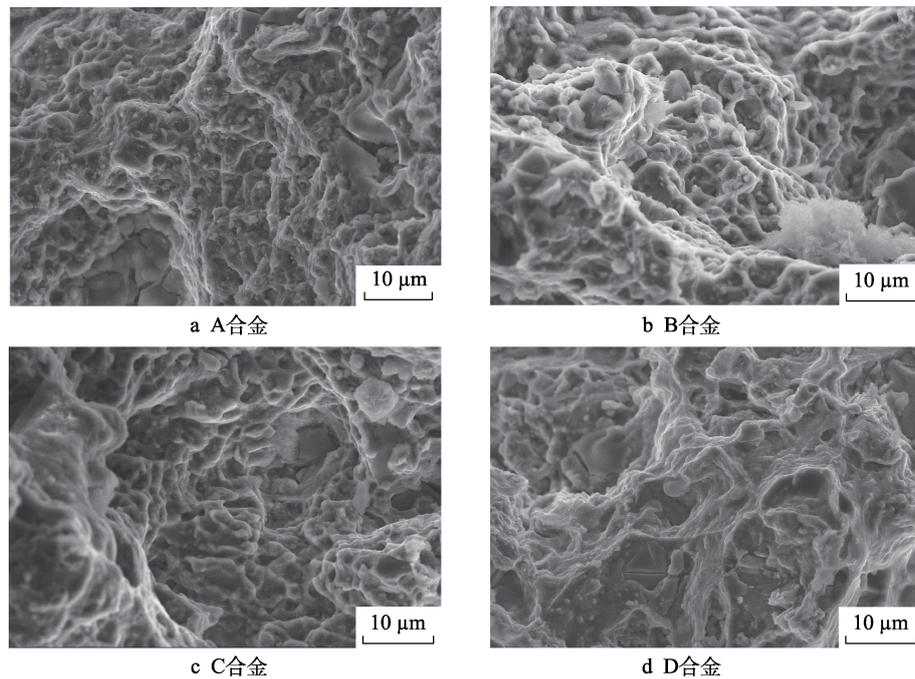


图 9 挤压态合金在 150 °C 下的拉伸断口形貌

Fig.9 SEM images from tensile fracture of as-extruded alloys at 150 °C: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

示。可以看到,断口中均出现了大量的撕裂棱和韧窝,但与室温下的拉伸断口相比,其韧窝更深,且部分韧窝底部有第二相,在 B 合金断口中块状断面最少,其塑性最好,由图 7b 可知, B 合金的伸长率也最高。挤压态合金在 200 °C 下的拉伸断口形貌如图 10 所示。可以看到,断口表面有大量深而长的韧窝,这主要是

由于高温变形时晶界滑动开启,同时在挤压态合金中高熔点的稳定相 (Mg_2Si 相、 $CaMgSi$ 相、 Al_2Ca 相及 $Al_{11}(La,Ce)_3$ 相)能有效抑制高温晶界滑动^[27-30]。4 种合金按韧窝由大到小、由深到浅的顺序依次为 B、C、D、A。因此, B 合金塑性最好, B、C、D、A 4 种合金的塑性依次降低,与拉伸实验结果一致。

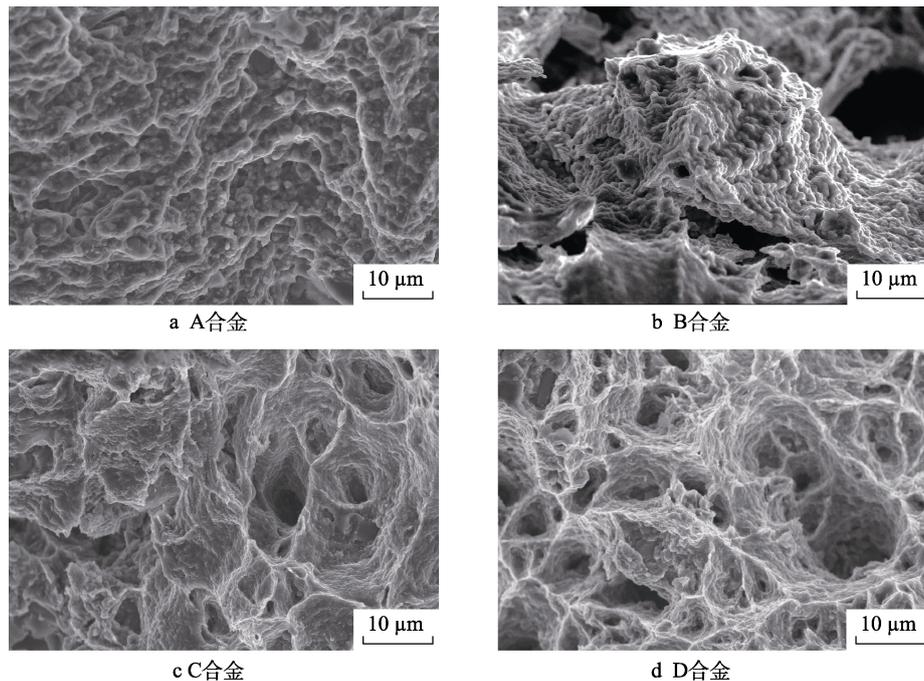


图 10 挤压态合金在 200 °C 下的拉伸断口形貌

Fig.10 SEM images from tensile fracture of as-extruded alloys at 200 °C: a) A alloy; b) B alloy; c) C alloy; d) D alloy

3 结论

通过添加 Ca 和 Si 可以改善 AZ91 合金的力学性能,尤其是高温力学性能,探究 Ca、Si 和 La/Ce 混合稀土元素低合金化后的协同作用,以开发出高性能、低成本的耐热镁合金,得出以下结论。

1) 在挤压后的 4 种合金中,大量分布的第二相通过弥散强化作用提高了合金强度,同时高熔点稳定相 (Mg_2Si 相、 $CaMgSi$ 相、 Al_2Ca 相及 $Al_{11}(La,Ce)_3$ 相)可以抑制高温下的晶界滑动,提高合金的高温性能。此外,第二相也促进了挤压过程中的动态再结晶,细化了晶粒,挤压态 A、B、C、D 合金的平均晶粒尺寸分别为 (6.6 ± 0.5)、(5.1 ± 0.3)、(4.2 ± 0.2)、(3.8 ± 0.2) μm 。

2) 在 4 种合金中,除了有大多数挤压态镁合金具有的 $[10\bar{1}0]$ 平行于挤压方向 (ED) 的典型织构外,还具有 $[11\bar{2}0]$ 平行于挤压方向 (ED) 的织构。

3) 挤压态 Mg-9Al-Zn-0.5RE-0.5Ca-0.5Si 合金 (D 合金) 具有最佳的力学性能。在室温拉伸时,其 YS、UTS 和伸长率分别为 351 MPa、383 MPa、7.4%;在 150 °C 拉伸时,其 YS、UTS 和伸长率分别为 184 MPa、225 MPa 和 31.8%;在 200 °C 拉伸时,其 YS、UTS 和伸长率分别为 136 MPa、153 MPa、49%。合金的断裂均为沿晶韧性断裂,高温断口韧窝较大较深。

参考文献:

[1] 陈利超, 苏植成, 任井涛, 等. La-Ce 混合稀土对

AZ91D 合金组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(12): 130-134.

CHEN Li-Chao, SU Zhi-cheng, REN Jing-tao, et al. Effect of La-Ce Mischmetal on Microstructure and Properties of AZ91D Alloy[J]. Metal Heat Treatment, 2021, 46(12): 130-134.

[2] ZHANG Tao, MENG Guo-zhe, SHAO Ya-wei, et al. Corrosion of Hot Extrusion AZ91 Magnesium Alloy, Part 1: Effect of Rare Earth Element Neodymium (Nd) on the Corrosion Behavior of Extruded Alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2934-2942.

[3] CUI Y, WANG Y, CUI Z, et al. Influence of Rare Earth Element (Y) on Microstructure and Corrosion Behavior of Hot Extrusion AZ91 Magnesium Alloy[J]. Materials, 2020, 13(16): 3651.

[4] LIU W, CAO F, ZHONG L, et al. Influence of Rare Earth Element Ce and La Addition on Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy[J]. Materials & Corrosion, 2009, 60(10): 795-803.

[5] ZHANG L N, JIA R L, LI D, et al. Effect of Intermetallic Phases on Corrosion Initiation of AZ91 Alloy with Rare Earth Y Addition[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(5): 504-511.

[6] CHE C, CAI Z, YANG X, et al. The Effect of Co-addition of Si, Ca and RE on Microstructure and Tensile Properties of As-extruded AZ91 Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 705: 282-290.

[7] KISHI T, HOMMA T, KAMADO S, et al. Effect of Ca Content on Heat Resistance of AZ91D Magnesium Alloy Castings[J]. Materials & Processing Conference, 2015, 20(3): 102-110.

- [8] LEE S, LEE S H, KIM D H. Effect of Y, Sr, and Nd Additions on the Microstructure and Microfracture Mechanism of Squeeze-cast AZ91-X Magnesium Alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29(4): 1221-1235.
- [9] NAMI B, RAZAVI H, MIRDAMADI S, et al. Effect of Ca and Rare Earth Elements on Impression Creep Properties of AZ91 Magnesium Alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41(8): 1973-1982.
- [10] HAN G M, HAN Z Q, LUO A A, et al. Microstructure Characteristics and Effect of Aging Process on the Mechanical Properties of Squeeze-cast AZ91 Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 641: 56-63.
- [11] 王翠菊, 孙雪飞, 聂凯波, 等. 热挤压对双尺度 SiC_p/AZ91 镁基复合材料显微组织与拉伸性能的影响[J]. *精密成形工程*, 2021, 13(3): 70-76.
WANG Cui-ju, SUN Xue-fei, NIE Kai-bo, et al. Effect of Hot Extrusion on Microstructure and Tensile Properties of Dual Scale SiC_p/AZ91 Magnesium Matrix Composites[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2021, 13(3): 70-76.
- [12] 尤国, 明莹, 严平, 等. 凝固速率对压铸 AZ91-1.5Si-0.4Ca 镁合金组织和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(8): 12.
YOU Guo, MING Ying, YAN Ping, et al. Effect of Solidification Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Die Casting AZ91-1.5Si-0.4Ca Magnesium Alloy[J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2018, 47(8): 12.
- [13] WANG Y S, WANG Q D, MA C J, et al. Effects of Zn and RE Additions on the Solidification Behavior of Mg-9Al Magnesium Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 342(1/2): 178.
- [14] LI Z F, DONG J, ZENG X Q, et al. Influence of Mg₁₇Al₁₂ Intermetallic Compounds on the Hot Extruded Microstructures and Mechanical Properties of Mg-9Al-1Zn Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 466(1/2): 134-139.
- [15] WANG Q, ZENG X, LU Y, et al. Effects of Ca Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of AZ91magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2001(12): 36.
- [16] SUH J S, SUH B C, CHOI J O, et al. Effect of Extrusion Temperature on Mechanical Properties of AZ91 Alloy in Terms of Microstructure and Texture Development[J]. *Molecular Human Reproduction*, 2021(8): 27.
- [17] MARTINEK J. Structural Characteristics and Elevated Temperature Mechanical Properties of AJ62 Mg Alloy[J]. *Materials Characterization*, 2013, 86: 270-282.
- [18] VAGARALI S V, LANGDON T G. Deformation Mechanisms in HCP Metals at Elevated Temperatures- Creep Behavior of a Mg-0.8% Al Solid Solution Alloy[J]. *Acta Metallurgica*, 1982, 30(6): 1157-1170.
- [19] WU F F, QIN C, ZHENG Y, et al. Microstructures, Tensile Properties and Creep Characteristics of as-Extruded AZ91 Magnesium Alloy Containing Si, Ca and Rare Earth Elements[J]. *Metals*, 2019, 9(9): 14.
- [20] LUO P, MCDONALD D T, XU W, et al. A Modified Hall-Petch Relationship in Ultrafine-grained Titanium Recycled from Chips by Equal Channel Angular Pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66: 785-788.
- [21] HANSEN N. Hall-Petch Relation and Boundary Strengthening[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51: 801-806.
- [22] XU J, GUAN B, XIN Y C, et al. A Weak Texture Dependence of Hall-Petch Relation in a Rare-earth Containing Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 99: 251-259.
- [23] NIE J F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43: 3891-3939.
- [24] YANG W, ZHANG Y L, YU H, et al. Non-equilibrium Solidification Microstructure of AZ91 Magnesium Alloy Containing Rare Earth Elements[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(10): 2402-2406.
- [25] GIL-SANTOS A, SZAKACS G, MOELANS N, et al. Microstructure and Mechanical Characterization of Cast Mg-Ca-Si Alloys[J]. *Journal Alloys Compound*, 2017, 694: 767-776.
- [26] DONG H L, YE J K, KIM S H, et al. Extrusion Limit Diagram of AZ91-0.9Ca-0.6Y-0.5MM Alloy and Effects of Extrusion Parameters on Its Microstructure and Mechanical Properties[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 10(12): 3447-3458.
- [27] LI Z T, ZHANG X D, ZHENG M Y, et al. Effect of Ca/Al Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Al-Ca-Mn Alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 682: 423-432.
- [28] JIANG Lu-yao, ZHANG Ding-fei, FAN Xiao-wei, et al. The Effect of Sn Addition on Aging Behavior and Mechanical Properties of Wrought AZ80 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 368-375.
- [29] STANFORD N, GENG J, CHUN Y B, et al. Effect of Plate-shaped Particle Distributions on the Deformation Behaviour of Magnesium Alloy AZ91 in Tension and Compression[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(1): 218-228.
- [30] PARK S H, JUNG J G, KIM Y M. A New High-strength Extruded Mg-8Al-4Sn-2Zn Alloy[J]. *Materials Letters*, 2015, 139(139): 35-38.