La 对 AZ80 镁合金组织和性能的影响

敖 东,张倩倩,杨艳国,尤 博,林永威,唐 欣

(大连大学机械工程学院,辽宁大连 116622)

摘要: 利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、电子万能拉伸试验 机、AUT85729电化学工作站等设备研究了La对AZ80镁合金组织、力学性能和耐腐蚀性能的 影响。结果表明,随着La的加入,铸态和挤压态AZ80合金的组织性能都得到了改善,晶粒 尺寸减小,形成了新的杆状 $Al_{11}La_3$ 相,但随着La含量的增加,杆状 $Al_{11}La_4$ 的大小和数量逐渐 增加, $β-Mg_{17}Al_{12}$ 相受到抑制,数量减少。La的添加提高了AZ80镁合金的强度和延展性, 但当La含量增加到1%时,挤压AZ80合金的强度和延展性降低。采用电化学极化曲线测定了 AZ80+xLa合金的耐腐蚀性,结果表明,La的加入提高了AZ80镁合金的耐蚀性。加入0.5%La后,AZ80镁合金力学和耐腐蚀综合性能达到最佳。

关键词: AZ80镁合金; La; 微观组织; 力学性能; 耐腐蚀性

镁合金作为目前最轻的金属结构材料,在汽车、航天等行业取代了许多传统的 金属结构材料,极大地提高了燃料效率[1-2]。目前应用最广泛的镁合金主要集中在 Mg-Al-Zn系列,其浇注性好,成本低廉[3-4]。在Mg-Al体系中,AZ80镁合金以其优异 的力学性能受到越来越多的关注[2]。典型的Mg-Al-Zn系列合金铸态微观组织由初生 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁,相组成,然而,在变形的过程中,晶间粗大的 β -Mg₁₇Al₁,相容易 成为裂纹扩展的通道,从而导致最终的强度和延性下降[4-5]。镁合金的室温力学性能 和耐腐蚀性较差,限制了镁合金的大规模应用。稀土元素的加入是改善镁合金的力 学性能和耐腐蚀性的有效途径^[6-8]。王亚霄等人^[9]研究了Nd对AZ80合金组织和力学性 能的影响,表明Nd是一种改善合金组织、提高力学性能的有效元素。姜楠等人^[2]报 道了Nd和Gd元素细化了AZ80镁合金组织,形成了稀土相。

稀土元素被公认为对镁的耐蚀性有积极的影响。研究认为,稀土的加入促进 了防腐产品保护膜的形成,优化了组织结构,是提高耐蚀性的主要原因之一[10]。 N.D. Nam等人研究了混合稀土(La、Ce、Nd、Pr)对Mg-5Al合金腐蚀性能的影 响,试验表明,随着混合稀土的增加,Mg-5Al试样的点蚀电位、点蚀开始时间和电 荷转移阻力均增大。混合稀土促进了保护膜的形成、沉淀物的细化和晶粒尺寸的减

本文系统研究了La含量对AZ80镁合金的显微组织、力学性能和腐蚀性能的影 响,研究了金相组织、力学性能和耐蚀性之间的关系。第二相的细化对提高AZ80xLa合金的力学性能和耐蚀性能具有重要意义。

1 试验材料及方法

采用工业纯Mg、纯Al、纯Zn、Al-10%Mn和Mg-20%La中间合金为原料,在坩埚 炉中进行熔炼,制得AZ80-xLa(x=0, 0.5, 1, 1.5和2wt%)合金,合金的化学成分使 用ICP光谱仪进行分析,结果见表1。将铸锭在480 ℃下均匀化处理8 h,然后在360 ℃ 进行挤压,挤压比为17。

铸态和挤压态试样切割后,逐次用400*到2 000*的砂纸打磨后,用4%硝酸酒精溶

作者简介:

敖东(1998-), 男, 本 科生, 研究方向为镁合 金成型及性能。E-mail: 1261554589@qq.com 诵讯作者:

张倩倩, 女, 讲师, 博士。 电 话: 0411-87403013, E-mail: zqq2118@163.com

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2019)

07-0705-06

基金项目:

辽宁省教育厅一般项目资 助(L2015033); 大连大 学大学生创新计划项目 (2018119)。

收稿日期:

2019-02-23 收到初稿, 2019-03-29 收到修订稿。 液进行腐蚀,使用光学显微镜、扫描电镜和能谱仪对合金的微观组织进行观察。使用车床将挤压试样加工成圆柱形标准拉伸试样,用电子万能拉伸试验机进行拉伸试验,拉伸速率为2 mm/min。

利用AUT85729电化学工作站在3.5%NaCl中测量了合金的动电位极化曲线。测量采用三电极系统,以试样表面作为工作电极,测试面积为1 cm²,以碳棒为辅助电极,银电极为参比电极。

2 结果及分析

2.1 铸态合金的微观组织

铸态AZ80-xLa镁合金的光学显微组织及不同第二相的能谱分析结果如图1所示。AZ80镁合金的微观组织由初生 α -Mg和晶界上呈块状的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相组成(图

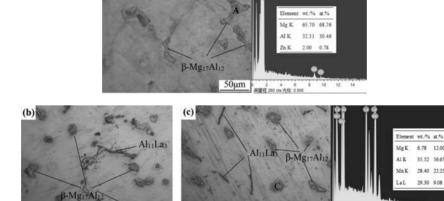
Ia)。添加稀土元素La后,第二相的分布和形态产生明显的差异,粗大的第二相得到细化,并形成了一个新的杆状相,如图1b-e所示。随着La含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小。合金凝固主要受过冷的影响,在凝固过程中,随着La的增加,La在枝晶前沿富集,增加固液界面的成分过冷,使晶粒尺寸变小。此外,La原子的存在会降低晶粒生长过程中AI原子在镁中的扩散率,阻碍晶粒生长过程,进一步促进晶粒细化。

根据EDS结果并结合文献[2, 12-13],可以证实块状第二相为 β - $Mg_{17}Al_{12}$,杆状相为 $Al_{11}La_3$,多边形相为 Al_8LaMn_4 ,原子比的偏差是由于不同的粒子尺寸和基体的影响。杆状 $Al_{11}La_3$ 的大小和数量随La含量的增加而逐渐增加, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相随着La的增加而受到抑制。当La的含量达到1.5%时, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 几乎消失,

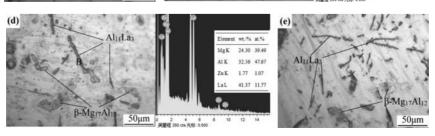
表1 AZ80-xLa镁合金的化学成分 Table 1 Chemical compositions of AZ80-xLa magnesium alloys

 $w_{\rm B}/\%$

合金	Al	Zn	La	Mn	Si	Mg
AZ80	8.69	0.52	0	0.22	0.02	余量
AZ80-0.5La	8.54	0.62	0.45	0.32	0.03	余量
AZ80-1.0La	8.59	0.58	0.93	0.28	0.02	余量
AZ80-1.5La	8.72	0.61	1.55	0.35	0.03	余量
AZ80-2.0La	8.85	0.58	1.85	0.24	0.03	余量



50µm



50μm

(a) 0%La; (b) 0.5%La; (c) 1%La; (d) 1.5%La; (e) 2%La 图1 铸态AZ80+xLa合金的微观组织

Fig. 1 Microstructure and EDS results of as-cast AZ80+xLa alloys

而杆状Al, La, 变得粗化,如图1d、e所示。化合物形 成的可能性可以根据不同元素电负性之间的差异[9], Mg与Al、Mg与La、Al与La的电负性差异分别为0.3、 0.21、0.51^[14]。因此,La与Al更易形成化合物,从而抑 制了β- $Mg_{17}Al_{12}$ 的形成。

2.2 挤压合金的微观组织

挤压AZ80-xLa合金垂直于挤压方向的光学组织如

图2所示。与铸态组织相比,未溶解的第二相发生断裂 并分布在晶界上。而添加La后,合金的晶粒尺寸相对 较小。AZ80-0.5%La挤压合金显示了细小的等轴晶相, 表明在热挤压过程中发生了动态再结晶。

挤压AZ80-xLa合金的SEM照片如图3所示。挤压 合金中不同第二相的EDS分析结果如表2所示。EDS 分析表明,A是 α -Mg固溶体,B是 β -Mg₁₇Al₁₂,C是 $Al_{11}La_3$ 。均匀化退火和挤压后,可以观察到一部分 β

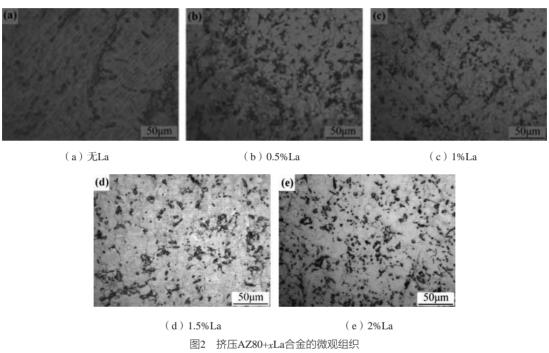


Fig. 2 Microstructure of extruded AZ80+xLa alloys

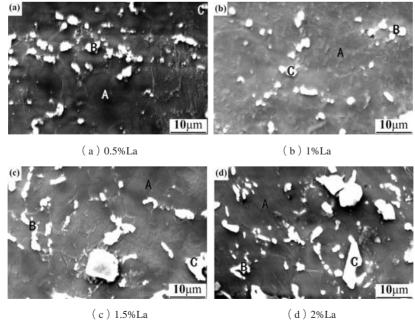


图3 挤压AZ80+xLa合金的SEM照片 Fig. 3 SEM images of extruded AZ80+xLa alloys

相溶解,其余 $Mg_{17}Al_{12}$ 相断裂成小粒状在晶界上分布, $Al_{11}La_3$ 和 Al_8LaMn_4 金属间化合物为多边形或不规则形状。 β 相和 $Al_{11}La_3$ 相圆整化,降低了界面能,从而变得稳定。随着La含量的增加,A、B两个位置的Al浓度减少。 B和C处的EDS结果显示,La的增加减少了 β 相的含量,促进了 $Al_{11}La_3$ 相的生成,并且使 $Al_{11}La_3$ 相的尺寸增加。

2.3 力学性能

挤压AZ80-xLa合金的力学性能如图4所示。由图可见,AZ80镁合金中添加不同含量的La,都使基体合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率得到了提高,其中,AZ80-0.5%La合金的力学性能最好,它的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为327 MPa、231 MPa、10.75%,与AZ80合金相比,分别增加了25 MPa、20 MPa和1.71%。AZ80-xLa合金力学性能的变化与组织演变有关。随着La含量的增加,晶粒尺寸减小,β-Mg₁₇Al₁₂

相细化,硬脆的金属间化合物抑制位错运动,起到强化作用。众所周知,动态再结晶是在热挤压过程中产生的,它能使晶粒得到明显的细化。从图2b中可以清楚地看到再结晶晶粒的存在。动态再结晶晶粒细化是镁合金在室温下提高强度和延展性的关键。在挤压过程中加入La后,第二相的周围产生较大的变形,增加了位错密度,积累了较大的储能,有利于再结晶。成核后的第二相弥散会阻碍再结晶晶粒的生长,从而获得较细的再结晶晶粒,在变形时获得较高的屈服强度和伸长率。但在较大的第二相附近会形成较高的应力集中,这可能会引起裂纹萌生,降低强度和延展性^[3, 15]。块状第二相为裂缝成核位置,如图5c、d所示。因此,当La含量超过0.5%时,强度和韧性都会降低。

AZ80-xLa合金的断口形貌如图5所示。AZ80+xLa合金经热挤压后出现明显的韧性断裂,有韧窝和撕裂边缘。随着La的加入,在断裂的起源上观察到大量的块状相。

表2 图3中不同相的EDS分析 Table 2 EDS analysis results of different phases in Fig. 3

合金	位置	Mg	Al	Zn	La	Mn	Si
AZ80-0.5La	A	93.26	6.74	-	-	-	-
	В	70.88	28.30	0.81	-	-	-
	C	50.67	38.44	0.70	4.07	4.18	1.94
AZ80-1La	A	94.38	5.62	-	-	-	-
	В	70.68	28.44	0.88	-	-	-
	C	29.35	55.61	1.58	13.45	-	-
AZ80-1.5La	A	96.06	3.94	-	-	-	-
	В	67.75	31.41	0.84	-	-	-
	C	39.49	47.67	1.07	11.77	-	-
AZ80-2La	A	96.30	3.70	-	-	-	-
	В	81.27	14.31	0.52	2.70	-	1.21
	C	21.61	59.72	1.28	17.40	-	-

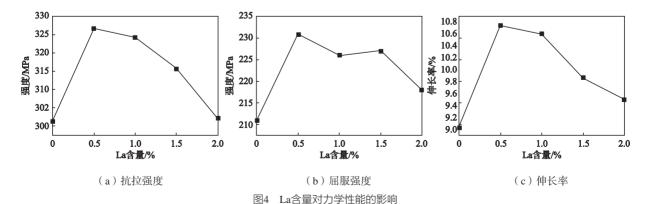
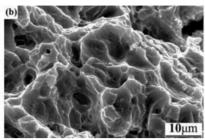
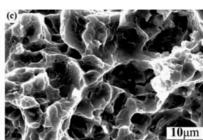


Fig. 4 Effects of La content on mechanical properties

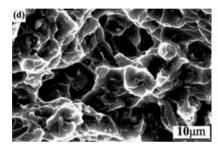


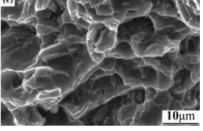


(a) AZ80

(b) AZ80+0.5%La

(c) AZ80+1%La





(d) AZ80+1.5%La

(e) AZ80+2%La

图5 断口形貌 Fig. 5 Fracture morphology

2.4 耐蚀性能

图6为AZ80-xLa合金在3.5%NaCl溶液中的极化曲 线。表3中的电化学参数显示,随着La的加入,AZ80合 金的腐蚀电位增大,腐蚀电流密度减小,La的加入提 高了AZ80合金的耐蚀性。AZ80合金中La含量的不断增 加限制了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形成,促进了 $Al_{11}La_3$ 相的形成, 因此, α 和 β 相之间的微电偶数量减少。 α 和 $Al_{11}La_3$ 相之间的电位差小于 α 和 β 相之间的电位差,因此, La的加入大大提高了极化电阻,降低了腐蚀速率。另 一方面,稀土的加入使腐蚀产物致密,促进了铝、稀 土氧化物和氢氧根的形成,提高了腐蚀产物的防护效 果[7]。但La含量太高,其耐蚀性反而变差。均匀化和 热挤压过程中,适量的Mg₁₇Al₁₂分解,铝原子固溶进入 α -Mg基体,提高基体的电位,减少 α 、 β 相和 α 、 Al₁₁La₃相之间的腐蚀,因此,La的添加量要适当,只 有这样才能保证适量的Mg₁₇Al₁₂相存在。

3 结论

- (1) La的添加使 α -Mg铸态和挤压态合金的晶粒 尺寸都减小,形成新的棒状Al,,La3相。随着La含量的 增加,棒状Al₁₁La₃的大小和数量逐渐增加,β-Mg₁₇Al₁₂ 相受到抑制。
- (2) AZ80镁合金中加入La提高了合金的强度和 延展性。添加0.5%La的合金挤压时出现了再结晶,

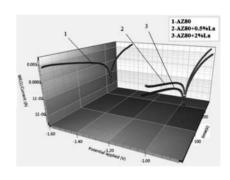


图6 极化曲线 Fig. 6 Polarization curves

表3 电化学参数 Table 3 Electrochemical parameters

	腐蚀	腐蚀电流	腐蚀速率	极化电阻
合金	电位/V	密度/ (A · cm ⁻²)	/ (mm/年)	$/\Omega$
AZ80	-1.473 7	2.74×10^{-4}	3.179 7	95.22
AZ80+0.5%La	-0.942 4	8.77×10^{-5}	1.019 6	296.96
AZ80+2%La	-0.918 8	1.01×10^{-4}	1.174 3	257.85

形成了细小的等轴晶组织, 力学性能最高, 抗拉强 度、屈服强度和伸长率分别为327 MPa、231 MPa和 10.75%。

(3) La的加入显著提高了AZ80镁合金的耐蚀 性; 当La含量为0.5%时, 耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties-applications potential [J]. Mater.Sci. Eng.A, 2001, 302: 37-45.
- [2] JIANG N, CHEN L, MENG L, et al. Effect of neodymium, gadolinium addition on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy [J]. JOURNAL OF RARE EARTHS, 2016, 34: 632-637.
- [3] PARK S H, JUNG J G, YOON J, et al. Influence of Sn addition on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-8Al-2Zn alloy [J]. Mater.Sci. Eng. A, 2015, 626: 128-135.
- [4] WANG Y X, ZHOU J X, WANG J, et al. Effect of Bi addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy [J]. Tran. Nonferrous Met. Soc. China, 2011, 21: 711-716.
- [5] YAKUBTSOV I A, DIAK B J, SAGER C A, et al. Effects of heat treatment on microstructure and tensile deformation of Mg AZ80 alloy at room temperature [J]. Material Science and Engineering A, 2008, 496: 247-255.
- [6] 邢清源,孟令刚,杨守杰,等.新型稀土镁合金的研究进展[J].铸造,2018,67(4):317-324.
- [7] LIU W J, CAO F H, CHANG L R, et al. Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1334-1343.
- [8] LIU W J, CAO F H, JIA B L, et al. Corrosion behaviour of AM60 magnesium alloys containing Ce or La under thin electrolyte layers. Part 2: Corrosion product and characterization [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 639-650.
- [9] WANG Y X, FU J W, YANG Y S. Effect of Nd addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloys [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22: 1322-1328.
- [10] FRANKEL G S, STRATMANN M, ROHWERDER M, et al. Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin Probe [J], Corrosion Science, 2007, 49: 2021-2036.
- [11] NAM N D, KIM W C, KIM J G, et al. Effect of mischmetal on the corrosion properties of Mg-5Al alloy [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2942-2949.
- [12] DONG F, GUO S L, SHEN G H, et al. Effect of Lanthanum on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. Light Metals, 2016, 4: 44-48.
- [13] GAN J X, ZHANG F, HAN X Z, et al. Effect of mischmetal on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38: 81-84.
- [14] 姚云斌. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 11.
- [15] DUYZ, ZHENGMY, QIAOXG, et al. Effect of La addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6wt% Zn alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 673: 47-54.

Effect of La on Microstructures and Properties of AZ80 Magnesium Alloys

AO Dong, ZHANG Qian-qian, YANG Yan-guo, YOU Bo, LIN Yong-wei, TANG Xin (School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning, China)

Abstract:

In order to study the influence of La addition on the microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of AZ80 magnesium alloys, experiments were carried out by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer, mechanical properties and electrochemical tests. The results showed that small amount of La addition changes the microstructure of as-cast and extruded AZ80 alloys, with the grain size being decreased and a new rod-shaped Al₁₁La₃ phase being formed; with the further increasing of La content, the size and amount of the rod-shaped Al₁₁La₃ phase gradually increased, and the precipitation of β-Mg₁₇Al₁₂ phase was suppressed. The strength and ductility were enhanced by adding La to AZ80 alloy. However, when the La content was added to 1%, the strength and ductility of the extruded AZ80 alloys were reduced. The corrosion resistance of AZ80+xLa alloys was evaluated by potentiodynamic polarization. The results showed that the corrosion resistance of AZ80 alloy was improved with the addition of La. Both mechanical properties and corrosion resistance reached an optimum with the addition of 0.5wt.% La.

Key words:

AZ80 magnesium alloy; La; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance