

# Ca 对 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa 镁合金显微组织和力学性能的影响

张倩倩, 王彬旭

(大连大学 机械工程学院, 辽宁大连 116622)

**摘要:** 采用OM、SEM、拉伸实验和摩擦磨损试验等方法, 研究了Ca含量对Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ ) 系列合金显微组织和力学性能的影响。研究表明, 随着Ca含量的增加, 合金晶粒明显细化, Ca含量增加到0.3%以上, 细化效果降低。合金的显微硬度随着Ca含量的增加而提高, 室温抗拉强度在Ca含量0.3%时最高, 而Ca含量0.1%时合金的伸长率最高。合金的摩擦系数和磨损率在Ca含量0.3%时最小, 摩擦磨损性能最佳, 高于此含量时会产生严重的磨粒磨损。综上, 添加0.3%Ca的Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金的综合性能最佳。

**关键词:** Mg-Zn-Y-Nd-Zr-Ca; 显微组织; 拉伸性能; 摩擦磨损

作者简介:

张倩倩 (1981-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为镁合金成形及表面改性。  
E-mail: zqq2118@163.com

中图分类号: TG146.22;  
TG113

文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2025)08-1101-06

基金项目:

大连大学“学科建设专项——学科交叉项目”(DLUXK-2023-QN-011); 大连大学大学生创新创业计划项目(X202411258221)。

收稿日期:

2024-10-31 收到初稿,  
2024-12-05 收到修订稿。

镁合金作为生物材料拥有巨大的发展潜力, 但还需解决其强度不足、加工性能不理想、降解速度过快且不可控等关键问题。合金化是提升镁合金力学性能和耐腐蚀性能的有效途径。在选择合金化元素时, 除了考虑其对镁合金性能的影响外, 还需特别关注元素对人体的生物相容性, 即元素必须对人体无毒副作用。因此, 开发新型生物医用镁合金需综合考量材料的组分设计、制造工艺和改性机理等方面。许多研究表明Zn、Ca、Zr、Nd、Y等元素可以作为理想的生物镁合金元素<sup>[1-2]</sup>。

Ca元素是组成生物体的基本元素之一, 是主要的成骨元素, 能够促进骨成长和骨愈合, 直接影响人体生命质量, 符合镁合金生物特性要求。研究表明, 添加适量的Ca元素能够细化合金组织, 减小合金晶粒尺寸, Ca元素能够与镁形成固溶体, 增加晶格的合理畸变, 提高镁合金的室温和高温下的力学性能<sup>[3]</sup>。钙与镁形成的化合物能够在镁合金表面形成一层保护膜, 阻碍腐蚀介质的进一步侵蚀。在镁合金中添加Ca元素, 能与其他稀土元素一起提高镁合金的腐蚀行为<sup>[4-7]</sup>。因此, 在镁合金中添加Ca元素成了改善其力学性能的有效方法。本研究在Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr成分的基础上, 添加适量的Ca, 研究Ca含量对合金铸态显微组织和力学性能的影响。

## 1 试验材料及方法

采用工业纯Mg (99.9%)、纯Zn (99.9%) 及Mg-20%Y、Mg-25%Zr、Mg-25%Ca、Mg-20%Nd (质量分数, 下同) 等中间合金为原料, 在坩埚炉中进行熔炼。将坩埚预热至300 °C, 放入镁锭升温至780 °C熔化后, 依次加入剩余原料, 以SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>混合气体进行保护, 待全部熔化后搅拌均匀, 保温10 min, 降温至700 °C浇注到直径10 cm的圆柱形金属模具中成形, 得到Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金, 其中 $x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ , 分别记为0.1Ca, 0.3Ca, 0.5Ca, 1.0Ca。

采用电子万能试验机进行拉伸试验, 拉伸试样采用标准圆柱状,  $\Phi 6$  mm, 标距36 mm, 预紧力70 N, 拉伸速率1.5 mm/min, 取三个试样的平均值。铸态试样切割成约10 mm × 10 mm × 10 mm的立方体, 打磨抛光后用4%硝酸酒精溶液进行腐蚀, 使用光学显微镜和ZEISS EVO-18扫描电子显微镜观察合金的微观组织, 使用能谱仪

进行成分分析。采用HVS-1000B型数显显微硬度计进行硬度测试, 载荷为98 N, 保压15 s, 取6次测量的平均值。使用MRH-3高速环块摩擦磨损试验机测试合金的摩擦磨损性能, 试样为10 mm × 5 mm × 5 mm的长方体, 对磨材料20CrNiMo, 转速600 r/min, 载荷7 N。利用电子天平记录摩擦磨损前后试样的质量, 通过式(1)计算相对磨损率<sup>[8]</sup>。

$$\Delta v = \frac{\Delta w}{2\pi r n F} \quad (1)$$

式中:  $\Delta v$ 为磨损率 ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 表示单位载荷作用下单位时间单位面积的磨损量;  $\Delta w$ 为磨损量 (kg), 表示某一时间段内材料损失的质量;  $\rho$ 为材料的密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ );  $F$ 为摩擦载荷 (N);  $r$ 为接触半径 (m),  $n$ 为转速 ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 微观组织

#### 2.1.1 光学显微组织

如图1所示为铸态Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca合金的光学显微组织, 当加入0.1%Ca时, 晶粒发生了不规则粗化现象, 晶粒尺寸不均匀。其余成分的合金均表

现为均匀的等轴晶组织, 且随着Ca含量的不断增加, Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca合金的晶粒逐渐减小, 组织越来越均匀, Ca的添加有效改善了镁合金的铸态组织。采用截线法计算不同合金的平均晶粒尺寸, 图片放大倍数为100倍, 取视野中所有完整晶粒的平均值, 结果如表1所示。由表1可见, 随着Ca含量的增加, 晶粒尺寸越来越小, 但是当含Ca量超过0.3%后, 晶粒尺寸变化较小, 细化作用降低。Ca是有效的晶粒细化剂<sup>[9]</sup>, 这是因为在镁及其合金中加入少量的表面活性元素Ca, 生长的固-液界面前沿的扩散层内产生成分过冷, 激活异质形核晶核, 从而细化了合金的晶粒<sup>[10]</sup>。由于溶质元素Ca的扩散较慢而抑制了晶体的生长速度, 引起枝晶尺寸的减少。0.1Ca中晶粒尺寸的变化是由于Ca含量过低, 抑制了部分晶粒长大, 而导致其他部分异常长大。

表1 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca合金的平均晶粒尺寸  
Tab. 1 Average grain sizes of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca alloys

$x/\text{wt.}\%$	0.1	0.3	0.5	1.0
晶粒尺寸 $d/\mu\text{m}$	86.0	53.8	46.6	43.0

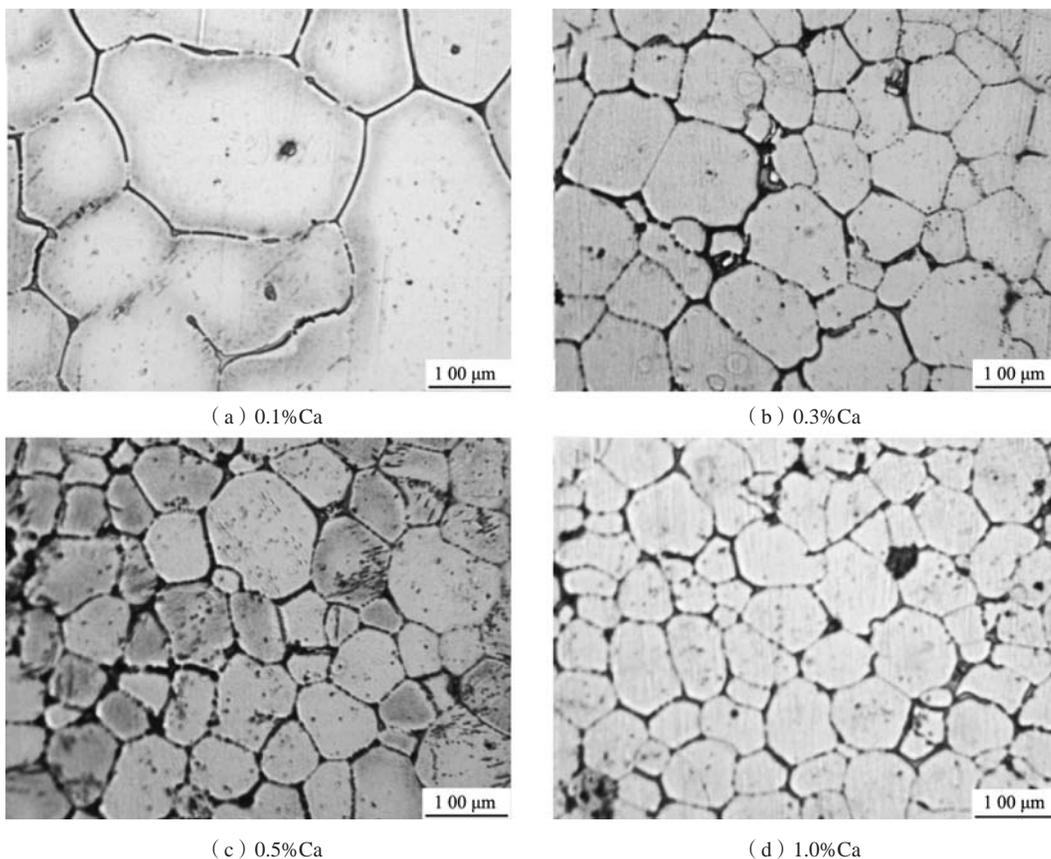


图1 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca合金的铸态显微组织

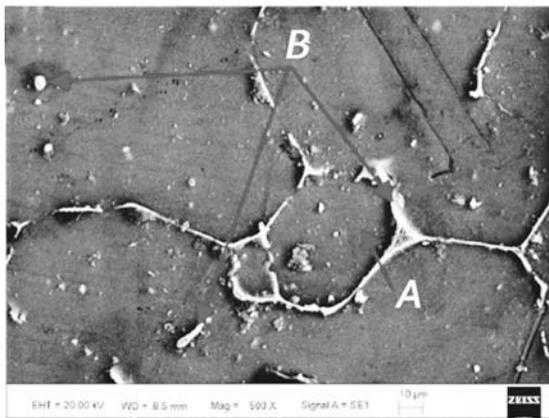
Fig. 1 The as-cast microstructures of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr- $x$ Ca alloys

### 2.1.2 扫描电镜形貌及能谱分析

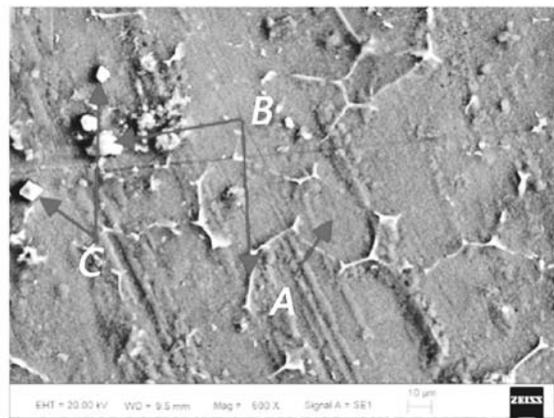
图2为Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金的SEM图片。加入0.1%Ca的合金晶粒不规则粗化，部分晶界形成连续的网状第二相，少数点状第二相分布在晶内；当Ca含量为0.3%时，晶粒组织均匀化，晶界为不连续分布的第二相，部分近球状第二相在晶内散布，并出现多边形块状相；当Ca含量增加到0.5%时，第二相数量急剧增多，出现聚集和较大尺寸第二相；当Ca含量增加到1.0%时，第二相基本上全部沿晶界分布，并有不规则大块状出现。合金中各相的能谱分析如表2所示，按照成分组成可分为A、B、C、D四类。A点所示为镁合金基体，由Zn和Ca固溶于Mg基体中，随着Ca含量的增加，固溶于基体中的Ca含量呈增加趋势，但数值变化很小。B点为晶界处的细长棒状或线状相和

表2 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金的EDS分析  
Tab. 2 EDS analysis of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa alloys at. %

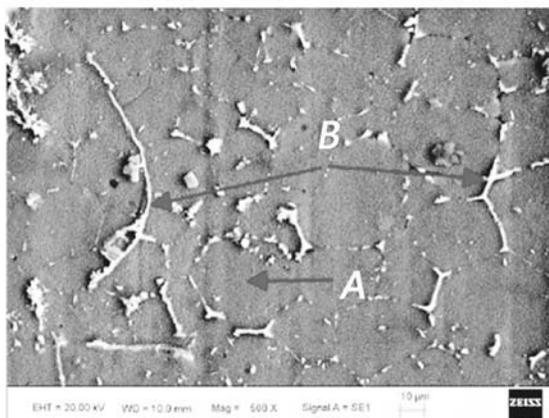
点	Mg	Zn	Y	Nd	Ca	Zr
0.1Ca-A	99.35	0.53	-	-	0.11	-
0.3Ca-A	99.36	0.49	-	-	0.15	-
0.5Ca-A	99.40	0.43	-	-	0.17	-
1.0Ca-A	99.35	0.47	-	-	0.18	-
0.1Ca-B	86.87	8.15	3.27	1.72	-	-
0.3Ca-B	83.02	10.93	4.04	2.01	-	-
0.5Ca-B	63.82	22.08	9.40	4.70	-	-
1.0Ca-B	87.49	8.08	2.69	1.74	-	-
0.3Ca-C	62.73	0.41	-	-	36.85	-
1.0Ca-D	62.00	8.81	-	1.91	3.55	23.73



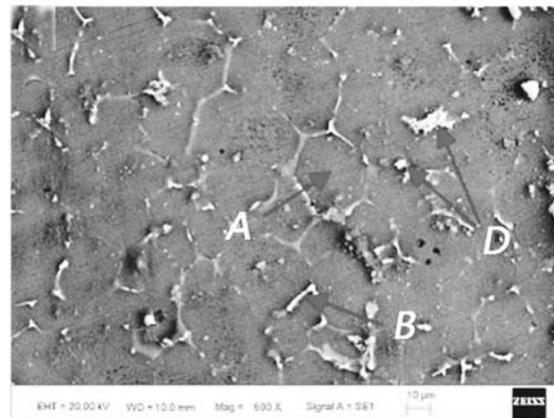
(a) 0.1%Ca



(b) 0.3%Ca



(c) 0.5%Ca



(d) 1.0%Ca

图2 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金的SEM照片

Fig. 2 The SEM images of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa alloys

近球形点状相，由Mg、Zn、Y和Nd组成的第二相。C为0.3%Ca合金中出现的块状相，根据其原子比确定为 $Mg_2Ca$ 相。D为1.0%合金中的不规则大块状相，其原子比例与 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相基本相符，而Zr在晶界处团聚，并使第二相粗化。

## 2.2 力学性能

### 2.2.1 拉伸试验

图3为Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa铸态合金应力-应变曲线，力学性能见表3。合金的抗拉强度随着钙含量的增加，呈现出先升高再下降的趋势。在含钙0.3%

时,合金的抗拉强度达到最高值184 MPa,伸长率随着钙含量的增加呈下降趋势,在含钙0.1%时为最大值8.2%。由表1可知,当Ca含量由0.1%增加到0.3%时,晶粒尺寸明显细化,根据Hall-Petch公式<sup>[11]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (2)$$

式中: $\sigma$ 为多晶体的屈服强度, $\sigma_0$ 为晶内对变形的阻力, $K$ 为常数, $d$ 为晶粒直径。

晶粒尺寸越小,合金的抗拉强度越高。但是当Ca含量继续增加时,晶粒细化效果降低,细晶强化作用降低。当Ca含量较低时(如 $x=0.1\%$ ),Ca原子主要作为固溶原子存在于Mg基体中,形成固溶体。固溶原子会引起基体晶格畸变,阻碍位错运动,从而提高合金的抗拉强度。另一方面,析出相的数量、尺寸和分布对强化效果有重要影响。随着Ca含量的增加( $x=0.3\%$ ),合金中形成细小的析出相,这些析出相能够有效地钉扎位错,提高合金的强度。Mg-Zn-Ca合金中主要的第二相为 $Mg_2Ca$ 和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ <sup>[12-13]</sup>,当析出相的数量过多或尺寸过大时(图2(c)和(d)),这些相具有较低的强度或韧性,或者与基体之间的界面结合较弱,它们会成为裂纹萌生的位置,导致合金在变形过程中更容易发生断裂,从而降低抗拉强度。含Ca量增加到1.0%时,含Ca相在晶界形成了连续的网状(图4),并有大块的含Ca相在晶界处出现偏聚,从而增加了合金的硬脆性。所以,虽然平均晶粒尺寸降低,但合金的抗拉强度和伸长率却因这些变化而逐渐降低,显示其塑韧性下降<sup>[14]</sup>。

表3 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa合金的力学性能  
Tab. 3 The mechanical properties of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa alloys

$x/\text{wt.}\%$	0.1	0.3	0.5	1.0
抗拉强度/MPa	161	184	164	146
伸长率/%	8.2	6.5	5.3	2.7

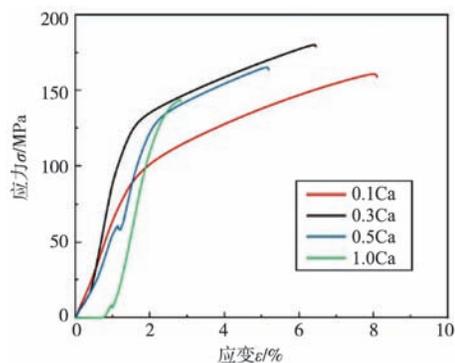


图3 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa铸态合金的应力-应变曲线  
Fig. 3 The stress-strain curves of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa cast alloys

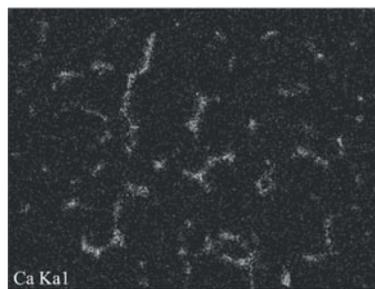


图4 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-1.0Ca合金表面的Ca元素分布  
Fig. 4 The distribution of Ca element on the Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-1.0Ca alloy surface

总体上来说,合金的伸长率随Ca含量的增加而减小,这是因为合金的晶界形成了脆性化合物,导致合金晶界强度开始下降,在拉伸过程中易从晶界处开裂,所以合金的伸长率有所下降,尤其当含Ca量达到1.0%时,伸长率迅速降低。

### 2.2.2 显微硬度

图5所示为Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa系合金的显微硬度变化曲线。显微硬度随着Ca含量的增加逐渐升高,由含Ca量0.1%时的HV104增加到含钙量1.0%时的HV180。Ca元素的加入促进了其在镁合金基体中的溶解,形成了固溶体,从而产生了固溶强化效应,提升了合金硬度。此外,Ca元素的加入导致合金晶格发生畸变,增加了晶体的位错密度,使晶体结构更加复杂,增强了镁合金的强度。同时,Ca元素的引入造成镁合金晶粒细化,细小晶粒能更有效地抵抗外部应力和变形。最后,硬度较大的含Ca第二相的数量的增加是使其硬度逐渐增加的主要原因之一。

### 2.3 摩擦磨损性能

图6为不同Ca含量的合金试样表面摩擦系数的变化图。Ca含量为0.1%时,摩擦系数先是随着摩擦过程的

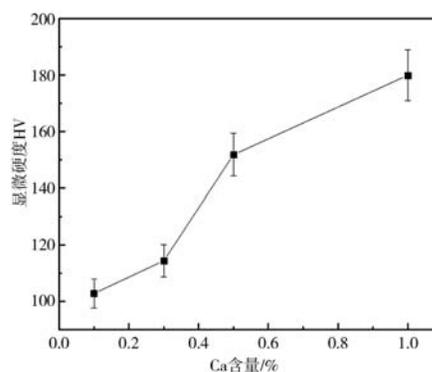


图5 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa铸态合金的显微硬度  
Fig. 5 The microhardnesses of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa cast alloys

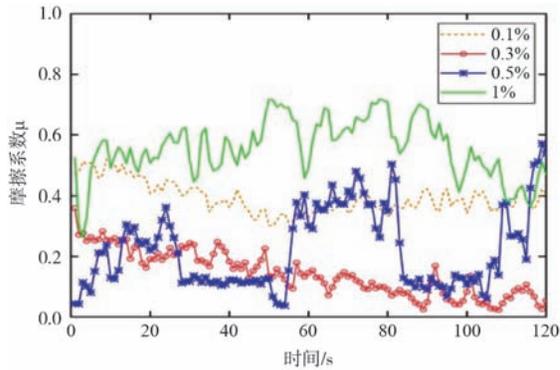


图6 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa铸态合金的摩擦系数  
Fig. 6 The friction coefficients of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa cast alloys

进行而减小, 随后趋于稳定状态, 这是由于从磨合期到稳定期需要一定的时间。当Ca的含量为0.3%时, 摩擦系数呈下降趋势, 由于强化相 $Mg_2Ca$ 的出现, 提高了合金的耐磨性, 因此摩擦系数会呈现下降趋势。Ca含量为0.5%时摩擦系数震荡, 是因为Ca元素的加入会改变镁合金的摩擦界面性质, 如形成不稳定的氧化物或润滑膜, 这些不稳定的界面层在摩擦过程中会不断形成和破坏, 导致摩擦系数的剧烈震荡。Ca含量为1.0%时, 摩擦系数呈先震荡增加后震荡减小趋势, 在摩擦的初始阶段, 由于表面粗糙度较高, 摩擦系数会震荡增加, 在经历一定程度的摩擦作用后, 材料表面的粗糙度逐渐降低, 进而引起摩擦系数的减小。

图7为Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa系合金的磨损率和平均摩擦系数随Ca含量的的变化曲线。随着Ca含量的提高, 磨损率和平均摩擦系数呈现出先降低后升高的变化趋势。当Ca含量为0.1%~0.3%时, 磨损率由 $0.14 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 迅速降低至 $0.06 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 平均摩擦系数由0.39降到0.14; 当Ca含量从0.3%增加到1.0%, 磨损率和平均摩擦系数随着Ca含量的增加而提高, 磨损率和平均摩擦系数在含Ca量0.3%时达到最低值。往往增加硬度, 就说明材质会有更好的耐磨性, 则耐磨性应该呈单增的趋势, 但是, 随着Ca含量的增加, Ca在镁合金中的固溶含量增加较少(见表2), 绝大部分Ca元素以不规则第二相的形式存在。这些第二相在摩擦过程中成为磨耗的起始点, 从而导致磨损率的上升。此外, 过多的Ca形成脆性相, 使其韧性下降, 也会降低材料的耐磨性。图8显示了1.0Ca合金的磨损表面, 图中可见明显的沿滑动方向的犁沟, 表明过多的含Ca第二相导致了磨粒磨损的发生, 降低了合金材料的耐磨性。

### 3 结论

通过重力铸造法获得了Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-

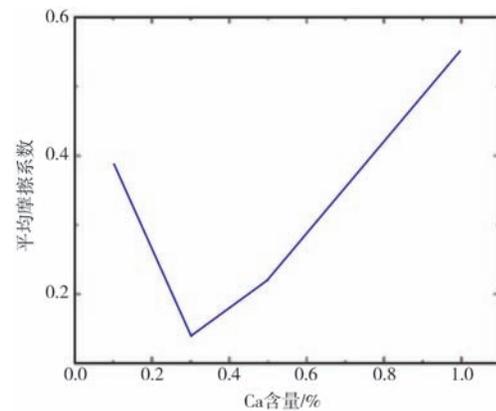
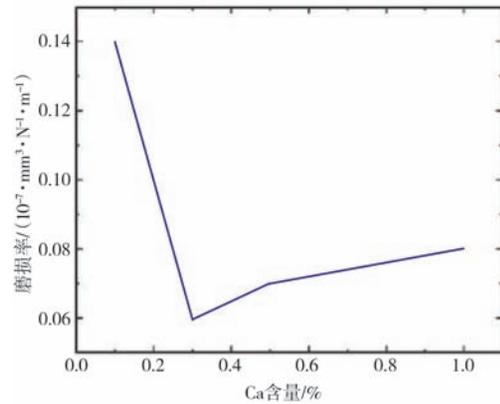


图7 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa铸态合金的磨损率和平均摩擦系数  
Fig. 7 The wear rates (a) and average friction coefficients (b) of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa cast alloys

xCa ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ ) 系列合金, 研究了Ca含量对合金显微组织和力学性能的影响, 结果如下。

(1) Ca的添加使合金的晶粒尺寸细化, 晶粒更加均匀, 在含量达0.3%后, 晶粒细化效果降低。Ca元素一部分固溶进镁合金基体, 过量的Ca聚集在晶界, 增加合金的硬脆性, 合金的显微硬度随着Ca含量的增加而提高。

(2) 当含Ca量达到0.3%时, 合金的抗拉强度最

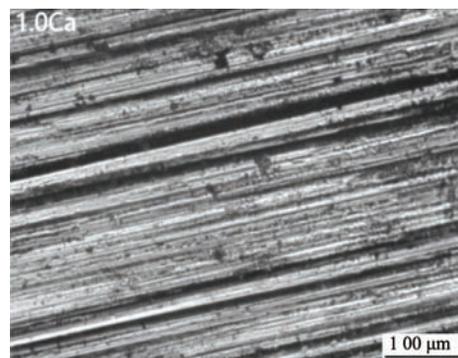


图8 Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-1.0Ca合金的磨损形貌  
Fig. 8 The wear morphology of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-1.0Ca alloy

高, 伸长率较高, 综合力学性能最佳。细晶强化、固溶强化和第二相强化共同影响合金的力学性能。

(3) 当含Ca量达到0.3%时, 合金的摩擦系数和磨

损率都达到最低值, 表明此时合金的耐磨性最好, 合金的磨损机制为磨粒磨损。

#### 参考文献:

- [1] 姜东梅. Mg-Zn-Ca-Zr/Nd/Y生物镁合金组织、力学性能和腐蚀行为研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [2] KUMAR R, KATYAL P. Effects of alloying elements on performance of biodegradable magnesium alloy [J]. *Mater. Today: Proc.*, 2022, 56: 2443-2450.
- [3] 田爽, 张诗昌, 熊九郎, 等. 钇含量对Mg-Ca合金组织及力学性能的影响 [J]. *轻合金加工技术*, 2018, 46(9): 49-53.
- [4] HOU H B, WANG J F, YE L, et al. Prediction of mechanical properties of biomedical magnesium alloys based on ensemble machine learning [J]. *Mater. Lett.*, 2023, 348: 134605.
- [5] THOMAS K K, ZAFAR N M, PITT G W, et al. Biodegradable magnesium alloys for biomedical implants: properties, challenges, and surface modifications with a focus on orthopedic fixation repair [J]. *Appl. Sci.*, 2023, 14(1): 6-12.
- [6] TAN Y C, WEN C, ANG Q H. Influence of laser parameters on the microstructures and surface properties in laser surface modification of biomedical magnesium alloys [J]. *J. Magnes Alloy*, 2024, 12(1): 72-97.
- [7] LIU G, YAN Z, GUO Y, et al. Effect of tissue fixatives on the corrosion of biomedical magnesium alloys [J]. *Heliyon*, 2024, 10(9): 15-17.
- [8] 付传起, 耿奥, 丁亚东, 等. 石墨烯含量对铜铁基自润滑摩擦材料组织结构及摩擦性能的影响 [J]. *表面技术*, 2024, 53(15): 88-99.
- [9] 王伟. 新型Mg-Zn-RE系高强度高韧镁合金的开发 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
- [10] TONG X, WU G, ZHANG L, et al. Microstructure and mechanical properties of repair welds of low-pressure sand-cast Mg-Y-RE-Zr alloy by tungsten inert gas welding [J]. *J. Magnes. Alloy.*, 2022, 10: 180-194.
- [11] YU H, XIN Y, WANG M, et al. Hall-petch relationship in Mg alloys: a review [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2018, 34: 248-256.
- [12] 尹洁, 高永浩, 易芳. Ag微合金化对Mg-Zn-Ca合金微观组织及腐蚀行为的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44(5): 1274-1284.
- [13] SCHÄUBLIN R E, BECKER M, CIHOVA M, et al. Precipitation in lean Mg-Zn-Ca alloys [J]. *Acta Mater.*, 2022, 239: 118223.
- [14] 魏中顺. 高频低幅循环扭转下镁合金强化效应及微结构演化研究 [D]. 柳州: 广西科技大学, 2022.

## Effect of Ca on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa Magnesium Alloys

ZHANG Qian-qian, WANG Bin-xu

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning, China)

#### Abstract:

The effects of Ca contents on the microstructure and mechanical properties of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ ) alloys were investigated by OM, SEM, tensile test and friction and wear test. The results showed that with the increase of Ca content, alloy grains were significantly refined, and when the content was over 0.3%, the refining effect decreased. The microhardnesses of the alloy increased with the increase of Ca content, the room temperature tensile strength was the highest when the Ca content was 0.3%, and the elongation of the alloy with 0.1% Ca was the highest. The friction coefficient and wear rate of the alloy were the smallest when the Ca content was 0.3%, and more Ca content leading to severe abrasive wear generation. In summary, the comprehensive properties of Mg-2Zn-1Y-0.5Nd-0.5Zr-xCa alloy with the of 0.3% Ca was the best.

#### Key words:

Mg-Zn-Y-Nd-Zr-Ca; microstructure; tensile properties; friction and wear