

岛津电子探针 EPMA 在镁合金测试中的应用

EPMA-028

摘要：镁合金作为新一代重要材料有着广阔的发展前景。使用岛津电子探针（EPMA）测试了镁铝、镁锌和镁钇等几类合金，展示了岛津 EPMA 在失效分析、材料研究等方面的表征和应用效果，同时说明了相对于传统广泛使用的扫描电镜 + 能谱仪（SEM+EDS），岛津 EPMA 在灵敏度和分辨率上有着更突出的性能。

关键词：镁铝合金 Mg-Al 镁锌合金 Mg-Zn 镁钇合金 Mg-Y 稀土 EPMA

我国是世界上镁资源最丰富的国家，已探明的菱镁矿石约占世界探明储量的 1/4。镁原子最外层的两个电子很易失去，是很活泼的金属，因此纯镁不适合做结构材料。纯镁中加入铝、锌、锂、锰、锆或稀土元素形成的镁合金具有较高的强度，可以作为结构材料广泛使用。

由于镁的密度小，它的合金以质轻著称，其比重

与塑料相近，同时刚度、强度不亚于铝，具有较强的抗震、防电磁、导热、导电等优异性能，并且可以全回收无污染，被称为绿色环保材料。

镁合金是继钢铁和铝合金之后发展起来的第三类金属结构材料。近年来镁合金正得到日益广泛的应用，特别是在汽车、电子通讯、航空航天、国防军事等领域具有极其重要的应用价值和广阔的应用前景。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压：15 kV

束流：定量测试 20nA、面分析 50~200nA

束斑直径：定量测试 1 μ m、面分析 MIN

测试时间：定量测试 10s、面分析 30ms/point



■ 样品处理

腐蚀失效表面直接测试，其他试样切割取样，使用树脂镶嵌，机械磨制和抛光处理。

■ 结果讨论

3.1 镁铝 (Mg-Al) 合金

镁合金中，目前使用最广的是镁铝合金。镁铝合金有 AZ (Mg-Al-Zn-Mn)、AM (Mg-Al-Mn)、AS (Mg-Al-Si) 和 AE (Mg-Al-RE) 几个系列。

AZ91D，属于 AZ 系列合金。它具有均衡的力学性能、铸造性能和耐蚀性。某用户此牌号薄壁件产品在放置一段时间后表面出现了点状腐蚀和条纹状暗斑。取不同区域的表面及横截面制样，使用岛津电子探针 EPMA-1720 进行测试分析。

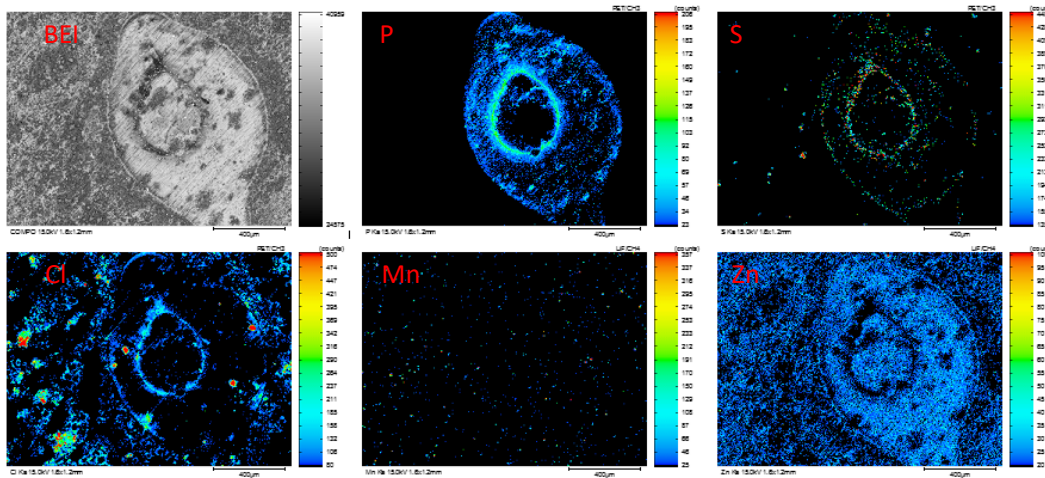


图 1Mg-Al 合金表面的点状腐蚀

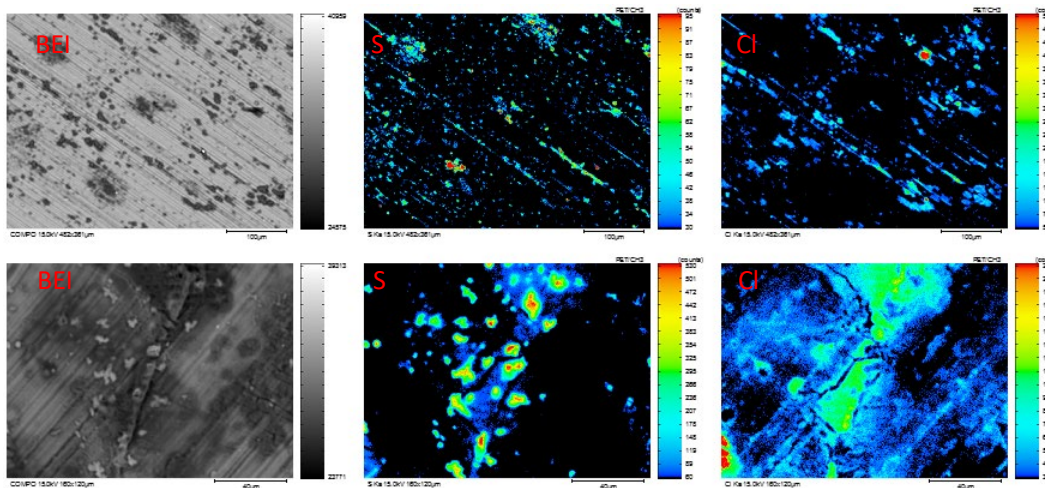


图 2Mg-Al 合金表面两个位置处的条纹状腐蚀暗斑

无论是点状腐蚀还是条纹状腐蚀形态，在腐蚀位置都检测出集中分布的腐蚀性元素 P、Cl、S 等，合金铸件中的这些元素溶剂可导致合金制品的耐腐蚀性能大幅度降低。

当然，影响镁铝合金耐蚀性能的因素有许多，除腐蚀元素夹杂外，合金中的夹杂元素 Fe、Ni、Co、Cu 对镁铝合金的耐蚀性影响最大；镁铝合金在海洋气候环境下或酸雨环境中的抗蚀性也会大大降低；镁合金的耐腐蚀能力与合金本身的加工工艺、组织状态等也有关系。EPMA 作为微区分析仪器，微观观察和分析腐蚀位置处的特征，可以辅助评估究竟在原材料、工艺、处理状态、运输、仓储等哪一个具体的环节不符规范，最终导致产品出现失效现象或质量问题。

另外，此镁铝合金中，用来提高拉伸性能的 Zn 和改善耐腐蚀性的 Mn 相对分布均匀，符合当初设计要求。

3.2 镁锌稀土 (Mg-Zn-RE) 合金

镁合金的高温性能差是阻碍镁合金广泛应用的主要原因之一，当温度升高时，它的强度和抗蠕变性能大幅度下降，这严重限制了其应用。对于提高镁合金的室温强度和高温强度，目前应用最广泛的一种方法是稀土元素合金强化。

稀土金属活性较高，作为主要的合金元素或微合金化元素，广泛应用于钢铁及有色金属 Cu、Al、Zn 和 Mg 等合金中。

在稀土镁合金的应用与开发中，已经有很多成熟的使用，如最轻的合金 Mg-Li 系合金中添加 La、Ce、Nd 等稀土元素，可提高合金的强度和硬度；最广泛应用的 Mg-Al 合金中可添加 Ce、Nd、Y，以提高合金的高温蠕变强度、改善高温力学性能。

现在镁合金的应用按照使用场景的不同有很多类细分，如本次测试的为 Mg-Zn 系耐热镁合金。添加的稀土元素具有很高的化学活性，与 O、S 等元素具有较强的结合力，因而在冶金过程中可以净化熔体、改善组织、提高综合力学性能。大部分稀土元素在镁中有较大的固溶度，可以实现固溶强化和沉淀强化。

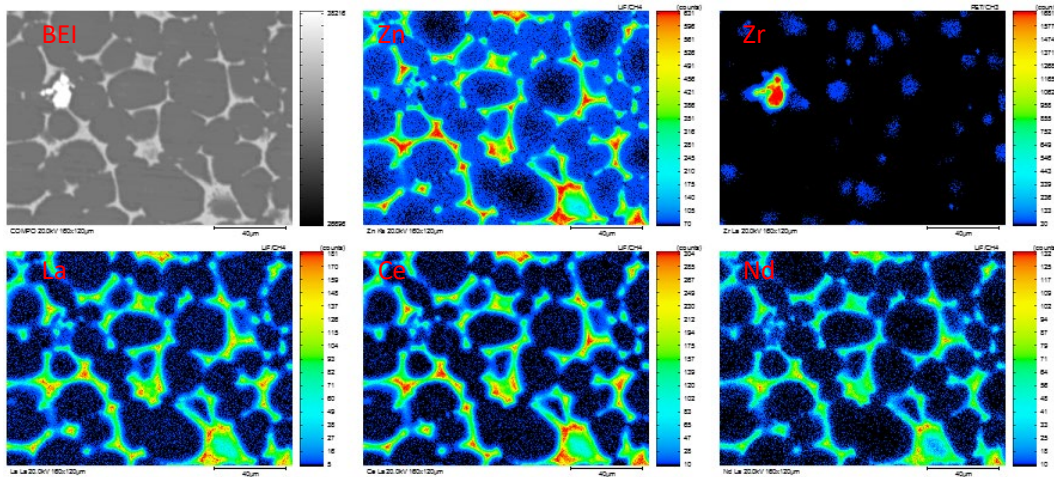


图 3 Mg-Zn 稀土合金元素分布位置和形态

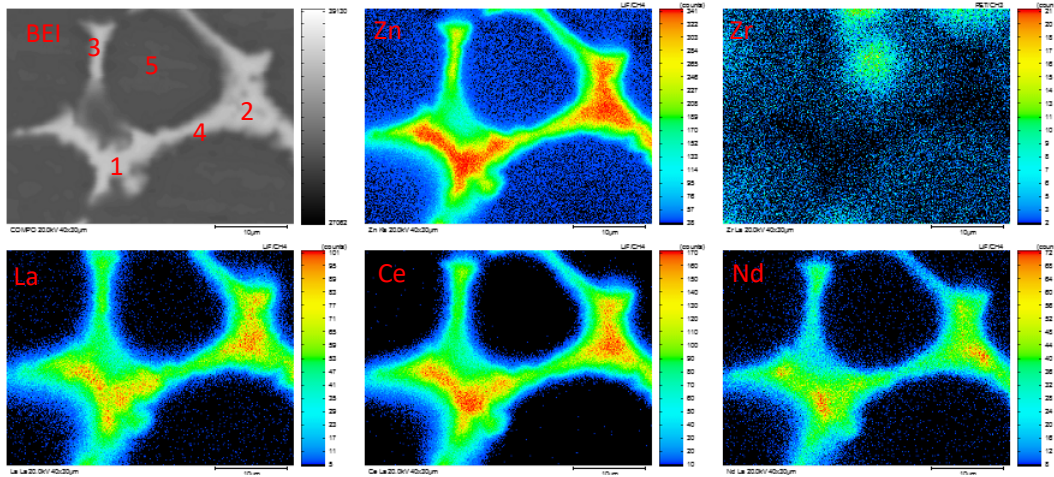


图 4 细节放大后各元素分布特征（图上的数字为定量测试位置）

表 1 镁锌系稀土合金 Mg-Zn-RE 不同位置定量测试 (Wt%)

Location	Mg	Zr	La	Ce	Nd	Zn	Total
1	61.07	0.03	7.68	14.00	3.44	13.74	99.95
2	61.14	0.16	8.16	13.34	3.13	13.44	99.36
3	82.29	0.11	2.56	5.39	1.77	7.83	99.95
4	72.46	0.14	5.26	8.90	1.97	10.67	99.39
5	98.05	1.06	0.13	0.09	0.14	1.13	100.59

从面分布结果可以看出，试样合金中的稀土几乎全部分布于晶界，但不连续，平均晶粒尺寸直径为 24.5 μm ，晶界相宽度约 2.4 μm 。富集于晶粒表面及晶界位置的稀土活性元素可以填充晶界处的晶界空位，改善晶界附近的组织形态，提高高温抗蠕变性能。辅助性添加的少量 Zr，可以弥补其他元素的不足，进一步细化晶粒，随着 Zr 添加量的增加，Mg-Zn 系耐热镁合金的高温抗拉极限强度得到提高。

另外，微区分析仪器（电子探针 EPMA 和扫描电镜 SEM）搭载的成分分析仪比较有代表性的是波谱仪 WDS 和能谱仪 EDS，国内使用 EDS 的用户较多。由于 EDS 的分辨率低于 WDS 一个数量级，而这些稀土元素之间的特征 X 射线能量差异比较小，在 EDS 谱图上特征谱峰会出现严重的相互干扰重叠的现象，如图 5 所示。这对后续的分析 and 测试会造成干扰和误判，出现错误的测试结果。

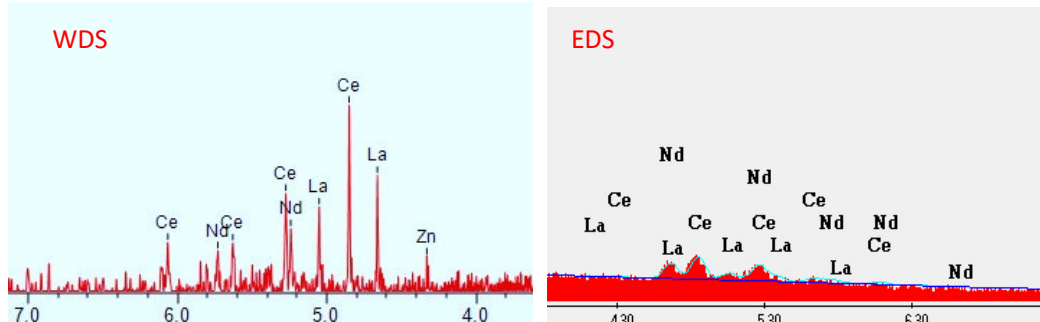


图 5 WDS 和 EDS 的分辨率差异对比

3.3 镁 - 钇 (Mg-Y) 合金

3.3.1 镁钇中间合金

镁钇中间合金可在含稀土的铸造和变形镁合金中作为原料使用。稀土 Y 是提高镁合金机械性能的优良添加剂，可显著提高合金耐高温性，抗腐蚀性和抗蠕变性，同时细化镁合金的枝晶组织、改善铸造和加工性能。

本次测试的 Mg-Y 为作为原料使用的中间合金，较为纯净，杂质含量很低。两种元素在铸态组织分布的形貌和成分测试（背散射成分相中，灰色区域为富 Y 相，黑色为 Mg 富集区域）结果如下：

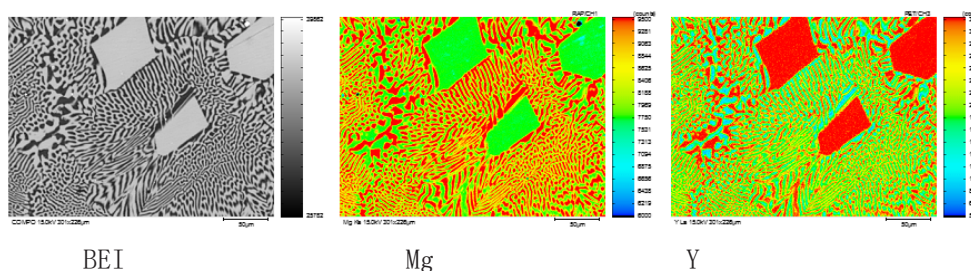


图 6 Mg-Y 中间合金铸态组织特征和分布

表 2 铸态两相区的定量测试 (Wt%)

Location	Mg	Y	Cu	Ca	Ni	Si	Fe	Total
Y-rich	65.36	35.06	0.03	0.02	0.10	0.00	0.05	100.62
Mg-rich	87.07	12.06	0.04	0.04	0.06	0.06	0.00	99.32

3.3.2 镁钇系稀土 (Mg-Y-RE) 合金

一般的 Mg-Y 系合金中 Y 含量低于 8%，Y 在镁中具有高的固溶度，能够形成强化相，具有明显的时效硬化特征。因此 Mg-Y 稀土合金具有良好的铸造性能、时效硬化及高温抗蠕变性能，在新型航空发动机齿轮箱和直升机变速系统及赛车气缸中都有较多的应用。

事例展示测试了一种 Mg-Y 合金，具体成分为 Mg: 90.2%; Y: 5.43%; Nd: 2.84%; Gd: 1.3%; Zr: 0.22%。主要元素的面分布结果如下图 7 所示。测试结果类似于上面提到的 Mg-Zn 系稀土耐热合金，添加的稀土元素主要以金属间相分布于基体的晶界处，同时在晶界和基体也会形成一定过渡层的金属间化合物。我们查找了类似系列合金的文献测得的结果，截图显示于图 8。对比可知，使用 SEM+EDS 测试添加更高稀土含量的 Mg-10Y-5Gd-0.5Zr，受限于 SEM+EDS 低灵敏度的原因，其得到的元素分布效果也相对较差。

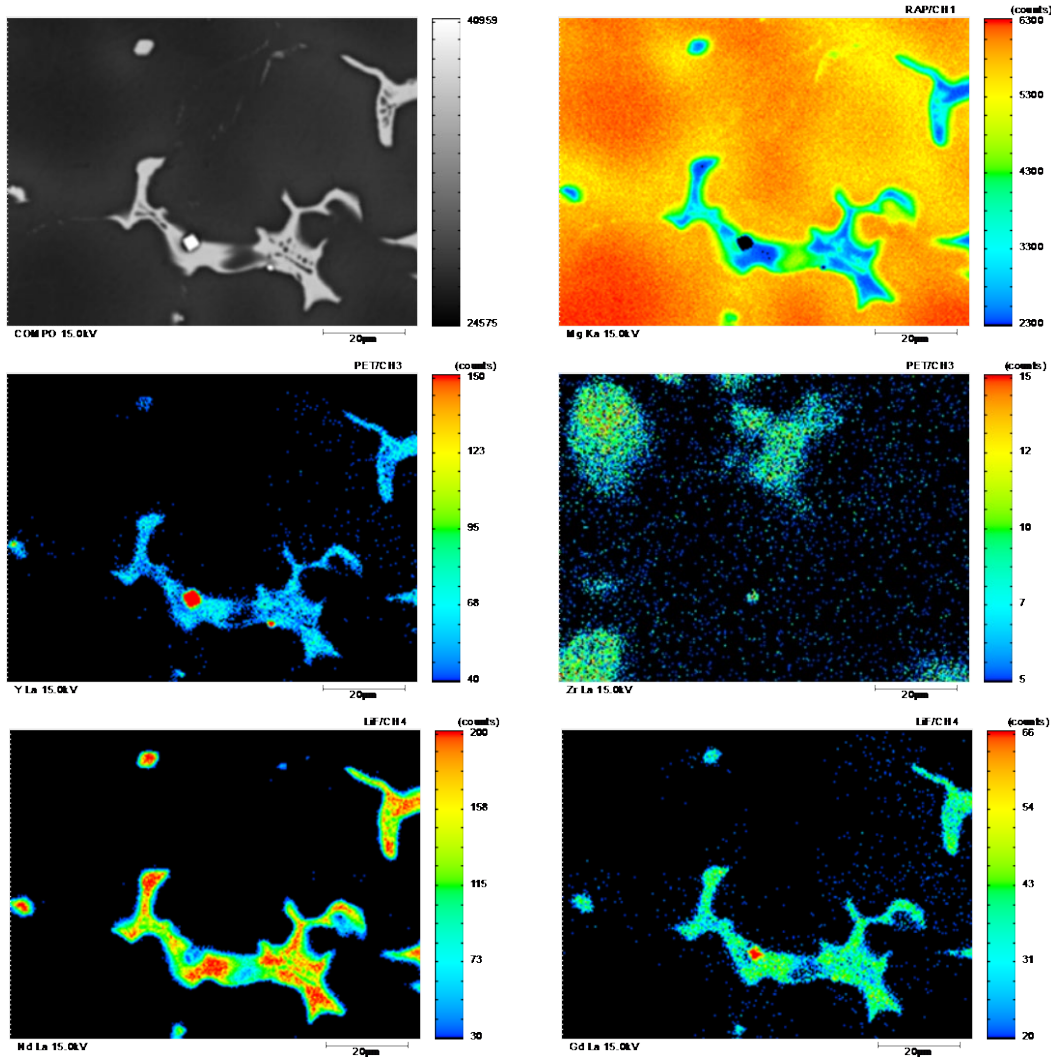


图 7Mg-Y 系稀土合金中稀土元素分布

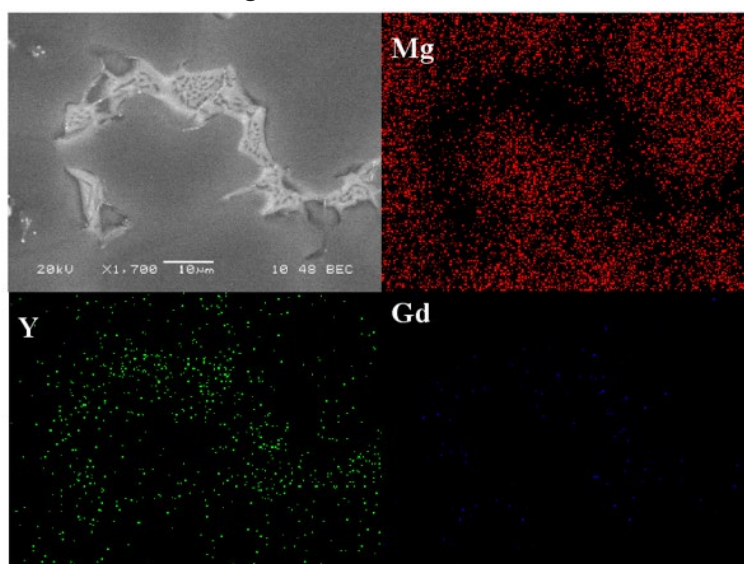


图 3-3 铸态 Mg-10Y-5Gd-0.5Zr 合金的 SEM 形貌及 Mg、Gd 和 Y 元素分布
Fig.3-3. SEM images and magnesium, gadolinium and yttrium map distribution in Fig.(a) of as-cast Mg-10Y-5Gd-0.5Zr specimen.

图 8 某大学博士论文中使用 SEM+EDS 测试的 Mg-Y 系中元素的分布

■ 结论

镁合金具有优良的性能，随着现代科技和相关产业技术的进步，其市场需求一直呈现稳定增长的趋势，有着极为乐观的应用前景。

EPMA 作为微区分析仪器，相对于 SEM+EDS，在灵敏度和分辨率两个重要指标上都高出一个数量级，在镁合金基础材料研究中可发挥重要的作用。其原位分析的特点，使之在镁合金产品设计开发、成品检验、失效品分析中也具有很广的应用空间。