

Mg-9Li-0.5Ca 双相合金中共晶组织的形成及力学行为

边丽萍, 周鱼跃, 陈光, 梁伟, 赵兴国, 孟斌朴

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 在 Mg-9Li 双相合金中添加 0.5% (质量分数, 下同) Ca 元素, 通过磁悬浮熔炼及铜模吸铸方法熔炼制备了共晶型 Mg-9Li-0.5Ca 合金。组织观察表明, 常规 Mg-9Li 双相合金中形成的 α -Mg 相为粗大短板条状, 取向随机、均匀无序分布于 β -Li 基体中。而 Mg-9Li-0.5Ca 合金中形成了棒状交替排列的 (α -Mg+ β -Li) 共晶团组织, 在共晶团内, α -Mg 相呈长纤维状 (长宽比约为 100)、并以一定取向定向排列; 相比于 Mg-9Li 合金, 共晶 α -Mg 相纤维间距及纤维直径显著减小、组织明显细化, α -Mg 相体积分显著增加; 同时, 大量纳米、亚微米级 Mg₂Ca 颗粒均匀弥散分布于 α -Mg、 β -Li 晶粒内及两相界面上。由此导致具有该共晶组织的 Mg-9Li-0.5Ca 合金相比于 Mg-9Li 合金力学性能显著增加, 室温拉伸屈服强度提高 3%、抗拉强度提高 3.5%, 伸长率提高 50%。分析表明, 微量 Ca 元素的添加和铜模吸铸产生的较快的冷却速度, 诱发 Mg-9Li 双相中细小 (α -Mg+ β -Li) 共晶组织的形成, 显著提高力学性能。

关键词: Mg-9Li 合金; 共晶组织; 弥散强化; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0266-04

Mg-Li 合金作为最轻的金属材料, 在汽车、航空航天、3C 电子产品等领域具有广阔的应用前景。然而, Mg-Li 合金绝对强度偏低、力学性能不稳定、耐腐蚀性差, 极大地限制了其广泛应用。Mg-Li 合金中最常用的合金元素 Al、Zn 等由于存在过时效而导致力学性能不稳定^[1,2]。RE 元素虽能起到良好的细化、强化作用, 但其成本高和密度大, 对高强超轻 Mg-Li 合金的低成本制备不利^[3-5]。

在镁合金中添加 Ca 元素由于能够形成 Mg₂Ca、Al₂Ca、(MgAl)₂Ca 等类似稀土化合物的 Laves 相^[6], 且 Ca 密度低、成本低廉, 是高强耐热轻质镁合金的一个重要发展方向。关于 Ca 在 Mg-Li 合金中的作用也引起了广大研究者的关注^[7-15]。从目前来看, 关于 Ca 对 Mg-Li 合金的作用主要有以下几点: (1) 微量 Ca 对 α -Mg 晶粒具有良好的球化和细化作用^[9,10]; (2) 具有阻燃和抗氧化作用^[11]; (3) 提高抗腐蚀性^[12]; (4) 提高高温蠕变性能^[13]。然而, 通过在 Mg-Li 合金中添加微量 Ca 元素, 在 Mg-9Li 合金中形成棒状交替排列的珠光体类型共晶组织来细化组织、提高 Mg-Li 合金力学性能的研究尚未见报道。本研究通过在 Mg-9Li 合金中添加质量分数 0.5% Ca, 采用磁悬浮

熔炼、铜模吸铸的方法熔炼制备出共晶型 Mg-9Li-0.5Ca 合金, 考察了其组织结构转变和力学性能。

1 实验

Mg-9Li-XCa (X=0, 0.5, %) 合金的熔炼采用工业纯 Mg (99.8%)、纯 Li (99.8%)、Mg-30%Ca (均为质量分数) 中间合金为原料, 利用磁悬浮真空感应熔炼炉在氩气保护下进行。加热温度设置为 710 °C±2 °C, 保温 3~4 min。打开负压控制器阀门, 利用负压将合金液抽吸到铜质模具内, 制成 6 mm×12 mm×80 mm 板材。

组织观察试样沿板材横截面中心位置截取。金相 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样均采用普通 SiC 砂纸打磨、清洗、4% 草酸腐蚀 3 s 制成。室温拉伸试样沿板材长轴方向切取制成 3.5 mm×2 mm×15 mm 板状试样。室温拉伸试验采用 CMT-5105 电子万能材料试验机进行。初始拉伸速度 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

图 1 为 Mg-9Li-XCa 合金在不同放大倍数下的微观组织照片。如图 1a~1c 所示, 常规 Mg-9Li 双相合金中形成的 α -Mg 相大多数呈粗大短板条状, 平均宽度为

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51401143); 山西省青年科技研究基金 (2014021017-1); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2014-029)

作者简介: 边丽萍, 女, 1977 年生, 博士, 副教授, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018398, E-mail: bianliping_724@126.com

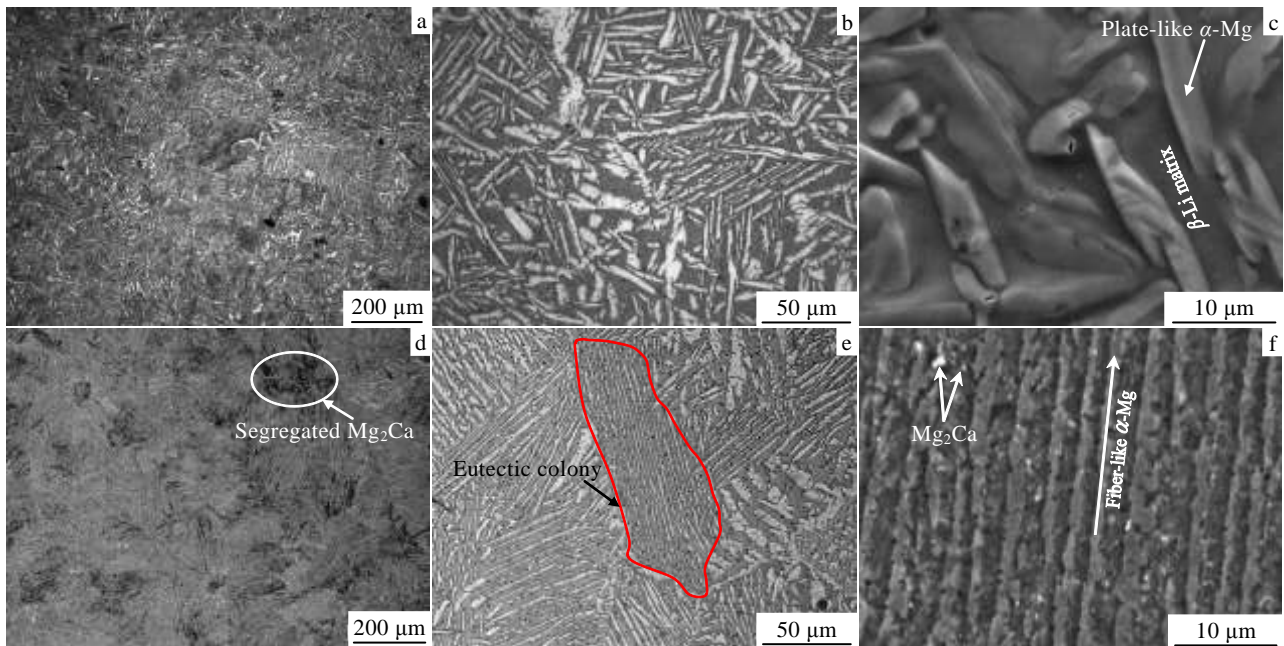


图 1 Mg-9Li-XCa 合金在不同放大倍数下的微观组织

Fig.1 Microstructures of Mg-9Li-XCa alloy at different magnifications: (a~c) $X=0$; (d~f) $X=0.5$

3~4 μm , 平均长度约为 25 μm , 长/宽比为 8; 个别晶粒呈约 5 μm 的块状; 这些板条状或块状 $\alpha\text{-Mg}$ 相取向随机、均匀无序分布于 $\beta\text{-Li}$ 基体中。

Mg-9Li 合金中添加 0.5% Ca 后, 如图 1d~1f 所示, 组织中形成了 $\alpha\text{-Mg}$ 与 $\beta\text{-Li}$ 棒状交替排列的共晶型组织结构, 共晶团尺寸为 50~100 μm (图 1e), 个别胞尺寸可达 150~200 μm (图 1e 中线圈所示)。胞内 $\alpha\text{-Mg}$ 相呈长纤维状, 纤维直径约为 1 μm 、平均长度约为 100 μm , 长/宽比高达约 100, 层片间距为 1~2 μm 。相比于 Mg-9Li 合金, Mg-9Li-0.5Ca 合金中共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 相纤维直径及间距显著减小、组织更为细密、 $\alpha\text{-Mg}$ 相体积分数显著增加。在共晶团间交界处, 存在大量更为细小的几个微米长度的棒状或粒状 $\alpha\text{-Mg}$ 相。此外, 如图 1d~1f 所示, Mg-9Li-0.5Ca 合金中存在大量纳米、亚微米级 Mg_2Ca 颗粒相, 大部分颗粒均匀弥散分布于 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Li}$ 晶粒内及两相界面上 (图 1d, 1e 金相照片中为黑色小颗粒; 图 1f SEM 照片中为白色小颗粒); 而在个别局部区域, 也可发现细小 Mg_2Ca 颗粒的聚集区 (图 1d 中箭头所示), 表明这些超细 Mg_2Ca 颗粒具有团聚倾向。

由 Mg-Li 合金相图可知, Mg-Li 二元共晶点成分为 Mg-7.3%Li 处, 则 Mg-9Li 成分属于过共晶成分区域, 其凝固路径为初生 $\beta\text{-Li}+(\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Li})$ 离异共晶组织。而本研究中, 添加 0.5% Ca 后, Mg-9Li 合金中出现了典型的棒状 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\beta\text{-Li}$ 交替排列的 ($\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Li}$)

规则共生共晶型组织, $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Li}$ 相的相对含量发生明显变化。这表明微量 Ca 的添加, 使 Mg-Li 二元共晶成分点发生偏移, 以致在 Mg-9Li 合金中由过共晶组织转变成共晶型为主的组织, 共晶由离异生长方式转变为共生生长方式。有关 Ca 添加对 Mg-Li 合金相图的影响如文献[9]所述, 在 Mg-(5, 9, 14)Li-3Al 合金中加入 1%~2%Ca, 能够显著增加合金的液/固温度范围。本研究在 Mg-9Li 合金中添加 0.5%Ca, 导致共晶成分点发生偏移。这种共晶组织的形成主要与微量 Ca 元素 (0.5%) 的添加有关。Ca 为表面活性元素, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\beta\text{-Li}$ 相中的溶质分配系数 k 小于 1^[16,17], 在两相生长过程中易被排至液相, 并在界面前富集, 引起“成分过冷”, 形成胞状共晶组织 (eutectic colony)。同时, 熔体中形成的 Mg_2Ca 与 $\alpha\text{-Mg}$ 晶格结构相似, 可以作为 $\alpha\text{-Mg}$ 的异质形核剂, 提高 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒的形核率, 导致大量 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒的形成。此外, 由于铜模吸铸所造成的快的冷却速度, 在合金熔体中形成了较大的温度梯度, 也有利于细小共晶组织的形成。然而, Zeng 等^[10]的研究结果表明, 在 Mg-9Li-1Al 合金中添加 0.2% Ca 使长为 1371.56 μm 、宽为 322.61 μm 的棒状 $\alpha\text{-Mg}$ 细化成约 28.32 μm 块状晶粒; Li 等人^[14]在 Mg-9Li-2Zn 合金中添加 0.4%~0.5% Ca 时晶粒细化效果最佳; 而其它文献中关于 Mg-9Li 合金中长纤维状 $\alpha\text{-Mg}$ 与 $\beta\text{-Li}$ 交替排列共晶组织的形成也未见报道。由此表明, Ca 对 Mg-Li 合金的作用及 Mg-9Li 合金中共晶组织的形

成形态，除 Ca 含量的影响外，也与合金中其它元素的存在有关。

图 2 为 Mg-9Li-XCa 合金的 XRD 图谱。如图 1a 所示，铸态 Mg-9Li 合金由 α -Mg 和 β -Li 两相组成。而 Mg-9Li-0.5Ca 合金的 X 射线衍射峰中除 α -Mg 和 β -Li 两相外，没有发现明显的 Mg_2Ca 化合物衍射峰。但是相比于 Mg-9Li 合金，其衍射峰整体向右略有偏移，峰形略变宽，且最强峰的位置发生明显改变，Mg-9Li 合金中的最强峰产生于 β -Li 相，而 Mg-9Li-0.5Ca 合金中的最强峰产生于 α -Mg 相。这表明 Mg-9Li-0.5Ca 合金中的 α -Mg 相具有择优取向分布的特征。同时，由于共晶成分的转变， α -Mg、 β -Li 相的相对体积分数发生变化，从而从另一个角度证明了 α -Mg 相的显著细化和体积分数的大量增加。此外，尽管 Ca 添加量较少，XRD 难以检测到 Mg_2Ca 化合物明显的衍射峰，但由于组织中溶入了大量的超细/纳米晶 Mg_2Ca 小颗粒，从而导致峰形偏移，反面证实了纳米超细尺度 Mg_2Ca 颗粒的大量存在和均匀弥散分布状态。

图 3 为 Mg-9Li-XCa 合金的室温拉伸工程应力-应变曲线。如图所示，Mg-Li 双相合金的屈服强度为 134.3 MPa，抗拉强度为 148.6 MPa，伸长率为 48%。而 Mg-9Li-0.5Ca 合金的屈服强度、抗拉强度、伸长率分别为 138.3 MPa、153.8 MPa、72%，较 Mg-9Li 合金分别提高 3%、3.5%、50%。由拉伸应力-应变曲线所围面积看，Mg-9Li-0.5Ca 合金的断裂韧性显著高于 Mg-9Li 合金。Mg-9Li-0.5Ca 合金形成的 α -Mg+ β -Li 共晶组织中，超细尺度纤维状 α -Mg 相大的长/宽比 (~100) 及其“交错排列的有序结构”是该合金强度塑韧性显著提高的主要原因。其中，纤维状 α -Mg 相间较软的 β -Li 相以剪切变形的形式大量释放断裂能，对纤维状 α -Mg 相及 α -Mg/ β -Li 相界面的冲击破坏起到缓冲，保护和均匀内应力的作用，从而大大提高合金的断裂韧性^[18,19]。此外，这种亚微米尺度的长纤维有

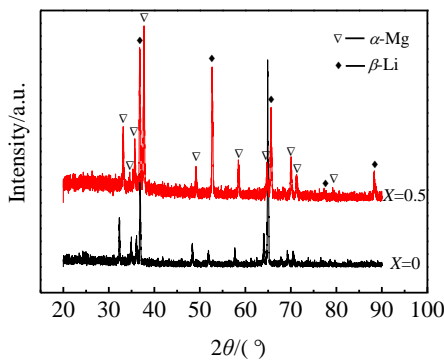


图 2 Mg-9Li-XCa 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mg-9Li-XCa alloys

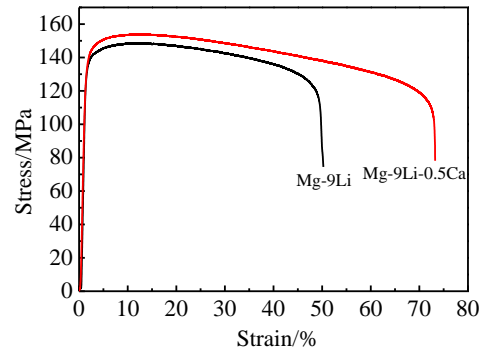


图 3 Mg-9Li-XCa 合金室温拉伸工程应力-应变曲线

Fig.3 Tensile engineering stress-strain curves of Mg-9Li-XCa alloys at ambient temperature

序结构通过裂纹偏转机制^[20,21]，有效地抑制了裂纹的扩展与增殖，从而大大提高了 Mg-9Li-0.5Ca 合金的塑韧性。此外，Mg-9Li-0.5Ca 合金中均匀弥散分布于 β -Li 基体、 α -Mg 晶粒、 α -Mg/ β -Li 基体相界面处的大量超细尺度 Mg_2Ca 颗粒的存在也起到了明显的弥散强化作用。因此，Mg-9Li-0.5Ca 合金中由于具有大长/宽比的超细纤维状 α -Mg 相的大量形成及其交错有序排列结构，其强韧化效果远高于 Mg-9Li 合金中粗大短板条状 α -Mg 晶粒的强韧化作用。

3 结 论

1) 不同于常规 Mg-9Li 双相合金中形成的粗大板条状、取向随机的 α -Mg 相，Mg-9Li-0.5Ca 合金中形成了棒状交替排列的 (α -Mg+ β -Li) 共晶团组织，在共晶团内 α -Mg 相呈长纤维状、并以一定取向定向排列。相比于 Mg-9Li 合金，共晶 α -Mg 纤维直径及间距显著减小、组织明显细化， α -Mg 相体积分数显著增加。同时，大量纳米、亚微米级 Mg_2Ca 颗粒均匀弥散分布于 α -Mg、 β -Li 晶粒内及两相界面上。

2) 具有共晶组织的 Mg-9Li-0.5Ca 合金屈服强度、抗拉强度、伸长率，相比于 Mg-9Li 合金分别提高 3%、3.5%、50%。具有大长/宽比的超细尺度 α -Mg 相的有序交错排列结构及其体积分数的大量增加，以及 Mg_2Ca 颗粒的弥散强化是其强度塑韧性显著提高的主要原因。

参考文献 References

[1] Alamo A, Banchik A D. *Journal of Materials Research*[J], 1980, 15: 222
 [2] Yamamoto A, Ashida T, Kouta Y *et al. Materials Transactions* [J], 2003, 44(4): 619
 [3] Sanschagrin A, Tremblay R, Angers R *et al. Materials Science*

- and Engineering A*[J], 1996, 220(1-2): 69
- [4] Wang T, Zhang M L, Niu Z Y *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2006, 24(6): 797
- [5] Qu Z K, Wu L B, Wu R Z *et al. Materials & Design*[J], 2014, 54: 792
- [6] Suzuki A, Saddock N D, Jones J W *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(9): 2823
- [7] Suzuki A, Saddock N D, Jones J W *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(10): 1005
- [8] Luo A A, Powell B R, Balogh M P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33(3): 567
- [9] Chandran R, Sakai T, Kamado S *et al. Journal of Japanese Institute of light Metals*[J], 1998, 48(1): 13
- [10] Zeng Y, Jiang B, Huang D H *et al. Journal of Magnesium and Alloy*[J], 2013, 1(4): 297
- [11] Song G S, Kral M V. *Materials Characterization*[J], 2005, 54(4-5): 279
- [12] Zeng R C, Sun L, Zheng Y F *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 79: 69
- [13] Jiang B, Zhang C H, Wang T *et al. Materials and Design*[J], 2012, 34: 863
- [14] Li H B, Yao G C, Guo Z Q *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2006, 19(5): 355
- [15] Wang T, Wu R Z, Zhang M L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(18): 5678
- [16] Zhang Minlin(张密林), Elkin F M. *Ultralight-Weight Mg-Li Alloys*(镁锂超轻合金)[M]. Beijing: Science Press, 2010
- [17] Gröbner J, Schmid-Fetzer R, Pisch A *et al. Thermochimica Acta*[J], 2002, 389(1): 85
- [18] Jäger I, Fratzl P. *Biophysical Journal*[J], 2000, 79(4): 1737
- [19] Gao H J, Ji B H, Jäger I L *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2003, 100(10): 5597
- [20] Li X D, Chang W C, Chao Y J *et al. Nano Letters*[J], 2004, 4(4): 613
- [21] Kamat S, Su X, Ballarini R *et al. Nature*[J], 2000, 405(6790): 1036

Formation of Eutectic Structure in Mg-9Li-0.5Ca Alloy and Its Mechanical Behavior

Bian Liping, Zhou Yuyue, Chen Guang, Liang Wei, Zhao Xingguo, Meng Yupu
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Mg-9Li-0.5Ca alloy with a eutectic structure was prepared by alloying Mg-9Li alloys with 0.5 wt% Ca element and employing the magnetic levitation melting and copper mould suction casting method. Microstructure observation results show that α -Mg phase in the conventional Mg-9Li alloy are coarse plates, oriented randomly and distributed homogeneously in the β -Li matrix. While a eutectic structure consisting of alternating lamellae of α -Mg and β -Li phases is formed in Mg-9Li-0.5Ca alloy, which exists as grains, i.e. eutectic colonies. Within each colony, α -Mg phases are present in the form of long fibers (the length-to-diameter ratio of ~ 100) and such lamellae are oriented essentially in the specific direction. Also, large amounts of nano- or ultrafine-scale Mg₂Ca particles are dispersed uniformly in α -Mg and β -Li grains and the α -Mg/ β -Li phase interface. As a consequence, Mg-9Li-0.5Ca alloy with such eutectic structure exhibits significantly enhanced mechanical properties with the yield strength increased by 3%, the tensile strength by 3.5% and the elongation by 50% compared to Mg-9Li alloy. It is inferred that a small amount of Ca addition and a relatively fast cooling rate from the copper mould suction casting result in the formation of fine (α -Mg+ β -Li) eutectic structure which greatly improves the mechanical properties of Mg-9Li-0.5Ca alloy.

Key words: Mg-9Li alloy; eutectic structure; dispersion strengthening; mechanical properties

Corresponding author: Bian Liping, Ph. D., Associate Professor, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018398, E-mail: bianliping_724@126.com