

Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁组织及性能的影响

成 功¹, 张 静^{1,2}, 杨成博¹, 黄 浩¹, 白晨光¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

(2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术中心, 重庆 400044)

摘 要: 通过模铸法制备了一种 Zn-Mg-Ti 中间合金, 并研究分析了 Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁显微组织和力学性能的影响。结果表明: 中间合金主要由基体及“花朵状”Zn-Mg-Ti 三元相组成。Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁的晶粒组织有显著影响, 镁合金晶粒尺寸随中间合金添加量的增大先减小后增大, 当中间合金添加量为 8% 时, 镁合金晶粒尺寸最小。镁合金晶粒细化主要归因于 Ti 原子在固液界面前沿偏聚, 造成成分过冷, 抑制晶粒长大。对比 Mg-6.4%Zn 合金和 M-8 (Mg+8%Zn-Mg-Ti 中间合金) (质量分数) 合金微观组织, 发现 Ti 元素不仅能显著细化 Mg-Zn 合金晶粒尺寸, 而且能够促进 M-8 合金中的第二相固溶于基体中。挤压态合金力学性能测试结果表明, 镁合金力学性能随 Zn-Mg-Ti 中间合金添加量增加先增大后减小, 当中间合金添加量为 8% 时, 镁合金综合力学性能最佳, 其抗拉强度和延伸率分别为 308 MPa 和 21.5%。

关键词: Zn-Mg-Ti 中间合金; 镁合金; 第二相; 微观组织; 力学性能

中图法分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3512-05

镁及镁合金具有低密度、高比强度、良好的机械加工性能, 具有广阔的应用前景^[1,2]。然而, 镁合金的力学性能较差, 极大地限制了镁合金的应用范围。晶粒细化是提高镁合金力学性能的常用手段。近年来, 大量研究结果表明, 添加合金元素是一种行之有效的镁晶粒细化方法^[3]。镁合金中常用的合金化元素有 Zr、Ca、Li、Al、Mn、RE 等^[4]。与上述合金化元素相比, 钛具有比强度高、耐蚀性强、高低温性能好等优点^[5], 具有改善镁合金组织和性能的潜力。近年来已有部分研究者进行了相关研究。Wang^[6]等工作表明 Ti 在 AZ31 合金中具有显著的晶粒细化效果。Choi^[7]等人在 Mg-6Al-1Zn (质量分数, %) 镁合金中添加少量 Ti, 发现 Ti 的添加并没有产生明显的晶粒细化效果。Yang^[8]等的研究表明 Mg-3Sn-2Sr 合金中添加微量 Ti, 晶粒细化效果并不明显。目前关于 Ti 对镁合金组织与性能影响的研究报道较少, 主要是因为 Ti 的熔点远高于镁的沸点及 Ti 在镁中的固溶度很低 (常压下 500 °C 时仅为 0.1%, 原子分数), 造成 Ti 的添加难度大、工艺复杂。Chen^[9]以 Al-Ti-B 中间合金的方式加入 AZ91 镁合金中, 发现 AZ91 镁合金的晶粒显著细化, 并认为是 Al-Ti-B 合金中的 TiB₂ 颗粒的异质形核作用以及 Ti 较高的生长限制因子所致。Liu^[10]等人将 Al-Ti-C 加

入纯镁中, 发现其中的 Al₄C₃ 和 TiC 颗粒能成为 α -Mg 的形核基底。Xu^[11]将 Al-Ti-C-Y 加入 AZ31 镁合金中发现晶粒细化效果明显, 并认为主要是由于 TiC 粒子的异质形核作用以及 Al-Y、TiC 等第二相分布在晶粒边界抑制了晶粒长大。2002 年 Ishimasa^[12]等人将 Zn、Mg、Ti 包裹在钼箔中加热并经过长时间热处理制备出 Zn-Mg-Ti 合金, 并对该合金进行了表征, 在其中发现了特殊结构的 Zn-Mg-Ti 三元相。然而, 到目前为止, 还没有关于 Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁微观组织与性能影响的研究报道。本研究首次尝试采用常规模铸法制备 Zn-Mg-Ti 中间合金, 并系统研究了 Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁组织及性能的影响, 为 Ti 在镁合金中的应用和新型镁合金设计提供基础数据。

1 实 验

以工业纯锌、纯钛粉及纯镁为原料, 采用模铸法制备 Zn-Mg-Ti 中间合金。首先, 将纯 Zn、Ti 混合物加热至 500 °C 保温一段时间并搅拌, 随后加入纯镁, 并升温至 720 °C 保温, 在浇注前 10 min 搅拌以避免 Ti 发生沉降, 使用快冷方法浇注成锭。利用 X 射线荧光波谱仪 (XRF) 测定其化学成分, 其结果如表 1 所示。采用金相显微镜、X 射线衍射 (XRD) 仪、TESCAN

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51471038)

作者简介: 成 功, 男, 1988 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: chengggong_1988@foxmail.com

表 1 中间合金化学成分

Table 1 Chemical composition of master alloy ($\omega/\%$)

Mg	Ti	Zn
12.8	4.6	Bal.

VEGA II 扫描电子显微镜 (SEM) 研究分析中间合金第二相形貌、大小、分布以及成分。

为研究 Zn-Mg-Ti 中间合金对纯镁组织与性能的影响, 分别在纯镁中加入 3%、5%、8%、10% (质量分数) 中间合金, 并将所得的镁合金分别命名为 M-3、M-5、M-8、M-10。对各成分铸锭进行 400 $^{\circ}\text{C}$ /12 h 均匀化热处理, 铸锭经锯切、车皮 (直径=80 mm) 后, 在 XJ-500 挤压机上挤压成直径为 16 mm 的圆棒, 挤压温度为 350 $^{\circ}\text{C}$, 挤压比为 25。在室温下对挤压棒材进行拉伸性能测试, 试样标距尺寸为 $\Phi 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$, 拉伸速率为 $1 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 。利用金相显微镜和扫描电子显微镜对铸态、均匀化态和挤压态镁合金的微观组织和相组成进行观察与分析。同时在相同实验条件下制备了与 M-8 合金 Zn 含量相同的均匀化态 Mg-6.4%Zn (质量分数) 二元合金作为对比。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

图 1 为 Zn-Mg-Ti 中间合金的金相显微组织。从图中可以看出, 在基体中分布着“花朵状”的第二相, 其平均尺寸约为 70 μm 。图 2 为中间合金的 X 射线衍射图谱。从图中可以看到 Zn-Mg-Ti 中间合金存在 2 种相, 分别是 Mg-Zn 相和 Zn-Mg-Ti 相, 结合 SEM 分析结果 (图 3) 表明, 呈“花朵状”的第二相是 Zn-Mg-Ti 三元相。同时, 为了确定“花朵状”第二相不同部位的成分是否一致, 分别对“花朵状”第二相的“花瓣” (点 A) 和“花蕊” (点 B) 部位进行了能谱分析。能谱分析结果表明, “花朵状”第二相中不同部位的成分不一样, Ti 主要分布在“花瓣”部位。

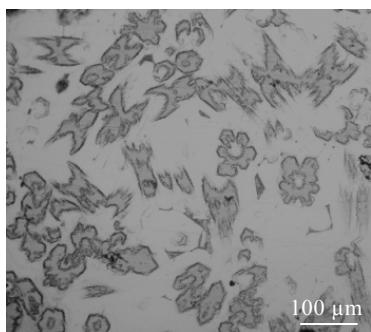


图 1 铸态 Zn-Mg-Ti 中间合金显微组织

Fig.1 Microstructure of as-cast Zn-Mg-Ti master alloy

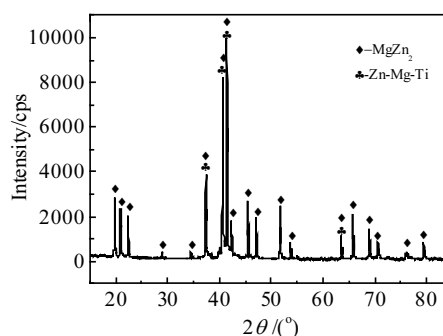


图 2 Zn-Mg-Ti 中间合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the Zn-Mg-Ti master alloy

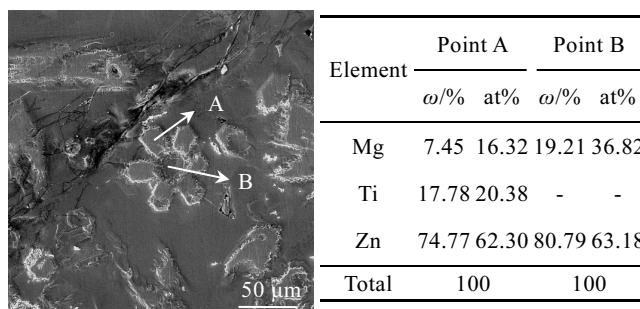


图 3 Zn-Mg-Ti 中间合金 SEM 照片及相应的 EDS 分析结果

Fig.3 SEM image and EDS analysis of Zn-Mg-Ti master alloy

图 4 为铸态 M-3、M-5、M-8、M-10 合金的微观组织。可以看到中间合金对纯镁微观组织具有重要的影响, 随着中间合金添加量的增加, 镁合金中的第二相含量增多、枝晶数量增加。图 5 为铸态 M-8 合金第二相 (点 A) 和基体 (点 B) 的能谱分析结果, 可以看到 M-8 合金基体上形成的第二相为 Mg-Zn 二元相。

图 6 为铸态 M-3、M-5、M-8、M-10 合金均匀化热处理之后的微观组织。从图中可以看出, 合金经过均匀化热处理之后, 铸态枝晶已经转变为均匀的等轴晶粒, M-3、M-5、M-8 合金中分布于基体上的第二相颗粒几乎全部溶解于基体中, 而 M-10 合金中晶界处仍存在第二相。直线截距法测得 M-3、M-5、M-8、M-10 合金平均晶粒尺寸为 180、118、70、84 μm , 随着中间合金添加量的不断增加, 镁合金的晶粒尺寸先减小后增大, 当中间合金添加量为 8% 时, M-8 合金能获得最为细小的晶粒组织。

分析认为, Zn-Mg-Ti 中间合金细化纯镁晶粒的机理可以理解为: 加入纯镁熔体的 Zn-Mg-Ti 中间合金中的“花朵状”Zn-Mg-Ti 三元相发生溶解并释放出大量的 Zn 和 Ti 原子, 这些 Zn 和 Ti 原子可能在固液界面前沿偏聚富集导致合金晶粒细化^[13]。溶质原子偏聚能

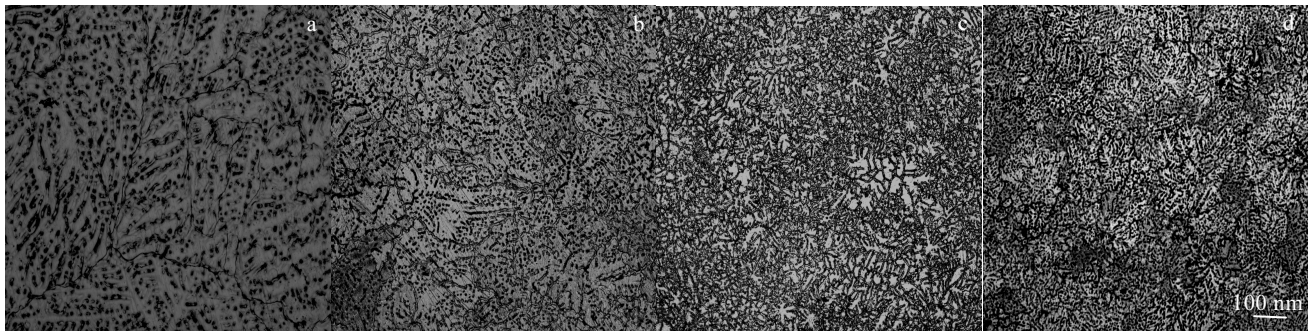


图 4 铸态合金显微组织

Fig.4 Microstructures of as-cast M-3 (a), M-5 (b), M-8 (c), and M-10 (d) alloys

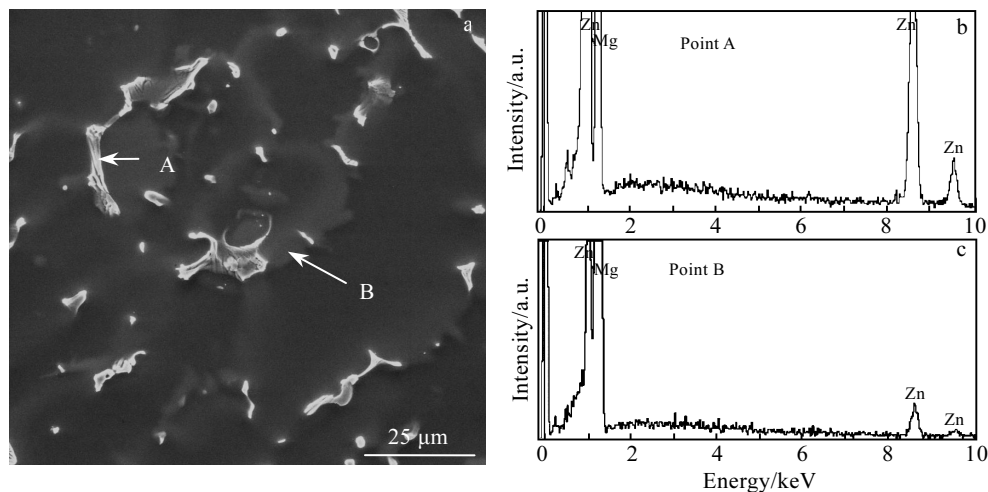


图 5 铸态 M-8 合金 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.5 SEM image (a) and EDS spectra of point A (b) and point B (c) for M-8 alloy

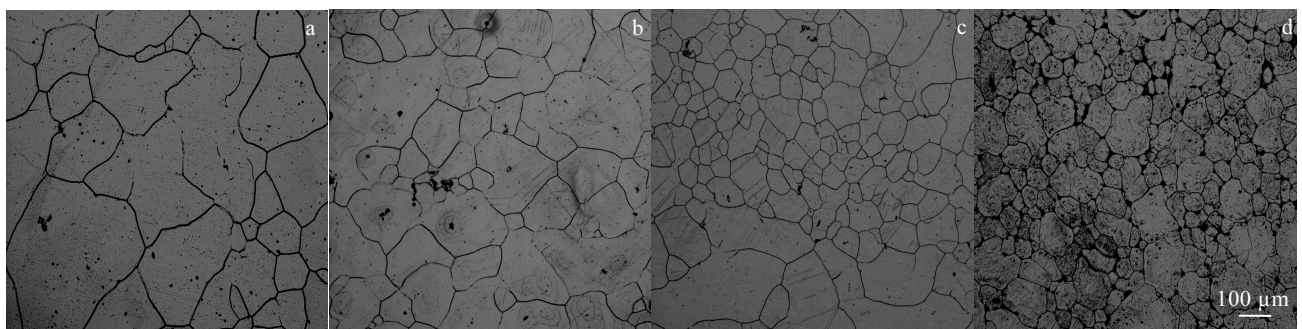


图 6 中间合金添加量不同的合金均匀化热处理组织

Fig.6 Microstructures of heat-treated M-3 (a), M-5 (b), M-8 (c), and M-10 (d) alloys

力一般用生长抑制系数 $Q=m_i(k_i-1)$ 来描述^[14], 其中 m_i 为液相线的斜率, k_i 为平衡分配系数^[15], Q 值越大代表溶质原子在固液界面前沿造成成分过冷的能力越大且细化晶粒的能力越大^[16]。其中 Zn 和 Ti 的 Q 值分别为 5.31 、 5.95×10^4 ^[17], Zn 的 Q 值较低, 其在固液界面前沿偏聚富集的能力有限, 而 Ti 的 Q 值较 Zn 高 4 个数量级, 表明 Ti 具有很强的抑制晶粒

长大、细化晶粒的能力^[6]。图 7 为经过相同均匀化热处理后的 Mg-6.4%Zn 二元合金, 直线截距法测得平均晶粒尺寸为 $128 \mu\text{m}$, 可以看到 M-8 合金的晶粒尺寸 ($70 \mu\text{m}$) 明显要比 Mg-6.4%Zn 合金细小。与此同时, 在 Mg-6.4%Zn 合金晶界上存在着大量的 Mg-Zn 相颗粒, 而在 M-8 合金中则几乎观察不到 Mg-Zn 相颗粒, 说明 Ti 不仅能够使 Mg-Zn 合金

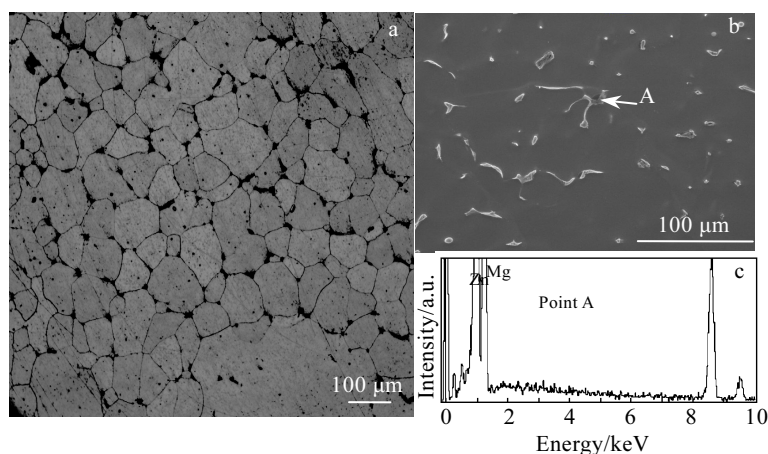


图 7 均匀化态 Mg-6.4%Zn 合金显微组织及 EDS 能谱

Fig.7 Microstructures (a, b) of heat-treated Mg-6.4%Zn alloy and EDS spectrum of point A (c)

组织细化,还有助于促进 M-8 合金中的 Mg-Zn 相溶解于基体中。

图 8 为 M-3、M-5、M-8、M-10 均匀化态合金经过 350 °C 挤压后的微观组织。可以看到随着中间合金添加量的不断增加,挤压态合金的微观组织不断细化,动态再结晶程度不断提高,测得 M-3、M-5、M-8、M-10 合金的平均晶粒尺寸分别为 31、17、9、10 μm。产生这

种现象的原因有 2 个:一是初始晶粒尺寸越细小越有利于在变形过程中获得细小均匀的晶粒组织;二是随中间合金添加量的增加,合金中的 Ti 含量也随之增多,从而有利于变形过程的动态再结晶,细化晶粒。

2.2 力学性能

图 9 为挤压态 M-3、M-5、M-8、M10 合金的拉伸应力-应变曲线,相应的力学性能如表 2 所示。从图 9

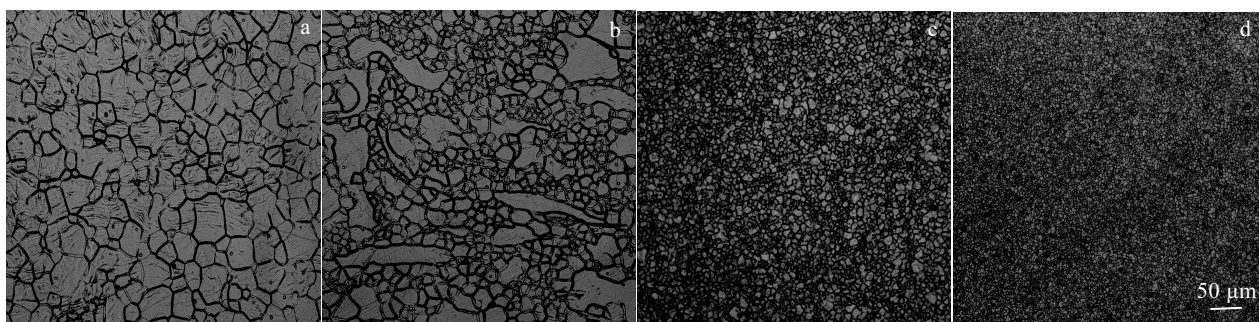


图 8 挤压态合金的显微组织

Fig.8 Microstructures of as-extruded M-3 (a), M-5(b), M-8 (c), and M-10 (d) alloys

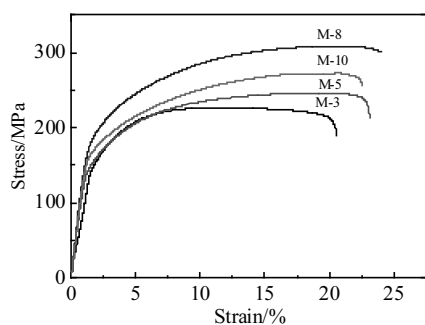


图 9 M-3、M-5、M-8、M-10 合金应力应变曲线

Fig.9 Stress-strain curves of as-extruded M-3, M-5, M-8, M-10 alloys

表 2 挤压态 M-3、M-5、M-8、M-10 合金力学性能

Table 2 Mechanical properties of as-extruded M-3, M-5, M-8, M-10 alloys

Alloys	YS/MPa	UTS/MPa	Elongation/%
M-3	144	226	18.5
M-5	152	246	21.4
M-8	181	308	21.5
M-10	159	274	20.3

和表 2 中可以看出,随着中间合金添加量的增加,M-3、M-5、M-8 合金的屈服强度、抗拉强度、伸长率均随之改善,添加量进一步增加时,合金 M-10 的屈服强度、抗拉强度、伸长率则降低。其中,M-8 合金具有最佳的力学性能,其屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 181 MPa、308 MPa 和 21.5%,这与 M-8 合金中的第二相含量及细小均匀的微观组织有关,这是因为晶粒尺寸越细小,晶界数量越多,在室温拉伸变形过程中越有利于阻碍位错的运动从而使合金的强度提高;同时,晶粒组织越细小均匀、晶界上的第二相越少,越有利于提高合金的延伸率。

3 结 论

1) 铸态 Zn-Mg-Ti 中间合金中存在着“花朵状”的 Zn-Mg-Ti 三元相, Ti 元素主要分布在“花瓣”部位。

2) Zn-Mg-Ti 中间合金具有显著的晶粒细化效果,镁合金晶粒尺寸随中间合金添加量的增加先减小后增大,当添加 8%的中间合金时能获得最佳的晶粒细化效果,中间合金的加入能促进 M-8 合金中 Mg-Zn 相溶解于基体中。合金元素 Ti 在固液界面前沿富集并造成成分过冷、抑制晶粒生长是导致晶粒细化的主要原因。

3) Zn-Mg-Ti 中间合金能够显著改善镁合金的力学性能,随中间合金添加量的增加,镁合金强度及延伸率先增大后减小,当中间合金添加量为 8%时,能获得最佳的力学性能,其抗拉强度和延伸率分别为 308 MPa 和 21.5%。

参考文献 References

- [1] Sadeghi A, Hoseini M, Pekguleryuz M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(9): 3428
- [2] Mordike B L, Ebert T. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 302(1): 37
- [3] Easton M, Stjohn D. *Metall Mater Trans A*[J], 1999, 30(6): 1613
- [4] Ali Y, Qiu D, Jiang B *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 619: 639
- [5] Buha J. *J Mater Sci*[J], 2008, 43(4): 1220
- [6] Wang Y X, Zeng X, Ding W *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2007, 38(6): 1358
- [7] Choi J Y, Kim W J. *J Alloy Compd*[J], 2014, 614: 49
- [8] Yang M B, Li H L, Zhang J *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 579: 92
- [9] Chen T J, Wang R Q, Ma Y *et al. Materials and Design*[J], 2012, 34: 637
- [10] Liu X T, Hao H, *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2015, 25(6): 1804
- [11] Xu C X, Lu B F, Lv Z L *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2008, 26(4): 604
- [12] Ishimasa T, Kaneko Y, Kaneko H *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 342: 13
- [13] Dahle A K, Lee Y C, Nave M D *et al. J Light Met*[J], 2001, 1: 61
- [14] StJohn D H, Easton M A, Qian M *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2005, 36A(7): 1669
- [15] Schmid R, Kozlov A. *Acta Mater*[J], 2011, 59(15): 6133
- [16] Greer A L, Bunn A M, Tronche A *et al. Acta Mater*[J], 2000, 48(11): 2823
- [17] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. *Metall Mater Trans*[J], 2000, 31(11): 2895

Effect of Zn-Mg-Ti Master Alloy on the Microstructure and Mechanical Properties of Pure Magnesium

Cheng Gong¹, Zhang Jing^{1,2}, Yang C hengbo¹, Huang Hao¹, Bai Chenguang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing Universtiy, Chongqing 400044, China)

Abstract: A Zn-Mg-Ti master alloy was prepared by mould casting, and the effects of Zn-Mg-Ti master alloy on the microstructure and mechanical properties of pure magnesium were studied. The results show that the master alloy is mainly composed of matrix and flower-like Zn-Mg-Ti ternary phase, and that the Zn-Mg-Ti master alloy has a significant influence on the microstructure and mechanical properties of pure magnesium. The grain size of the magnesium alloy decreases first and then increases with the increase of the master alloy addition in amount; when the addition amount of the master alloy is 8%, the finest grain size can be obtained. The grain refinement of the magnesium alloy is mainly attributed to the Ti atoms that agglomerate at the front of the solid-liquid interface and thus restrict the crystal to growth. Comparing the microstructures of the Mg-6.4wt% Zn alloy and M-8 (Mg+8wt%Zn-Mg-Ti) alloy, it is found that Ti element can not only significantly refine grain size of Mg-Zn alloy, but also promote the dissolution of the second phase into the matrix. The mechanical properties test of as-extruded alloys show that the strength and elongation of magnesium alloy increase first and then decrease with the increase in amount of the master alloy addition; when the content of the master alloy is 8%, the ultimate tensile strength and elongation of the magnesium alloy are 308 MPa and 21.5%, respectively.

Key words: Zn-Mg-Ti master alloy; magnesium alloy; second phase; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Jing, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111167, E-mail: jingzhang@cqu.edu.cn