

微量 Ti 对 Mg-2Nd 二元合金的 组织和性能的影响 *

薛 山¹ 孙扬善¹ 朱天柏² 强力峰² 陶 力¹ 白 晶¹

1. 东南大学材料科学与工程系 南京 210096
2. 南京云海特种金属有限公司 南京 211221

摘 要 研究了微量 Ti 对 Mg-2%Nd(N2) 二元合金组织和性能的影响. 结果表明, 在不影响 N2 铸造性能的情况下, 微量 Ti 的加入大大细化了 N2 铸态合金的组织, 提高了铸态合金 N2 在室温和高温的强度和塑性. 微量 Ti 的加入也使 N2 合金在中温条件下的抗蠕变性能略有提高. 使用二维点阵错配度模型研究了 Ti 对 Mg-Nd 二元合金的细化机理, 结果表明 α -Ti 可以成为 α -Mg 凝固过程中的形核核心.

关键词 金属材料, 密排六方结构, 低指数面, 点阵错配度, 异质形核

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2006)03-0309-05

Effects of micro content Ti on the structure and properties of Mg-2Nd binary alloy

XUE Shan¹ SUN Yangshan^{1**} ZHU Tianbo² QIANG Lifeng² TAO Li¹ BAI Jing¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

2. Nanjing Welbow Metals Co. Ltd, Nanjing 211221

* Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) No.2001AA331030-01 and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China No.BK2004208. Manuscript received April 11, 2005; in revised form July 6, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(025)83792454, E-mail:yssun@seu.edu.cn

ABSTRACT The effects of micro content Ti (mass fraction) on microstructure and properties of the as cast Mg-2%Nd binary alloy were investigated. The results showed that Ti additions refine the the microstructures of N2 alloy remarkably without any influence on the castability, which leads to increase of the strength and plasticity of N2 alloy at both ambient temperature and high temperature. Ti microalloying also results in a little improvement of creep resistance at moderate temperature. The refining mechanism of Mg-Nd binary alloy was studied with the two-dimension lattice misfit model, and the result showed that α -Ti can be the heterogeneous nucleating center for Mg crystal grain.

KEY WORDS metallic materials, closed hexagonal structure, low index plane, lattice misfit rate, heterogeneous nucleation

镁合金具有轻质、高比强度和比刚度、散热快、抗电磁干扰能力强以及吸振性好、良好的可回收性等优点, 在汽车工业和电子工业上得到了广泛的应用 [1,2]. 但是, 随着温度的升高, 镁合金的力学性能和抗蠕变性能迅速下降 [3,4]. 如何提高镁合金的高

温性能一直是镁合金研究领域中的热点.

Mg-RE 二元合金是一种非常重要的高温抗蠕变性能镁合金 [5,6], 其中 Nd 和 Y 的作用最佳 [7,8]. 但是 Mg-RE 二元合金的枝晶发达, 晶粒粗大, 其室温力学性能较差. 人们通过加入 Zr 细化晶粒, 提高了合金的综合力学性能 [9,10]. 但是 Zr 的加入使镁合金的熔炼和浇铸都比较困难, 因为 Zr 的熔点高 (1855 °C)、密度大 (6.45 g/cm³), 在镁液中难以溶解; 另外, Zr 的化学性质活泼, 与许多金属和非金属都能发生化学反应生成不溶于镁的化合物. 因此, 研究非 Mg-Al 基镁

* 国家八六三计划新材料领域 2001AA331030-01 和江苏省自然科学基金 BK2004208 资助项目.

2005 年 4 月 11 日收到初稿; 2005 年 7 月 6 日收到修改稿.

本文联系人: 孙扬善, 教授

合金细化剂,具有重要的意义.

本文在 Mg-Nd 二元合金中添加了极少量的 Ti, 研究其对合金的组织 and 力学性能的影响, 以及 Ti 对镁合金的细化机理.

1 实验方法

实验用合金采用铸钢坩锅在电阻井式炉中熔炼, 在熔炼和浇铸的过程中采用 10%SF₆+90%CO₂ 混合气体保护. 成分 (质量分数) 为 Mg-2.24%Nd(N2) 和 Mg-2.41%Nd-0.13%Ti(简称 NT20), 同时制备合金 Mg-2.03%Nd-0.11%Zr(简称 NZ20) 和 Mg-2.23%La-Al4.15%(AE42) 作为比较. N2、NT20 和 NZ20 中的 Nd、Al、Zr 和 Ti 分别采用中间合金 Mg-30%Nd、Mg-10%Zr 和 Ti (纯度 >99.9%) 的形式加入; AE42 中的 Al 和 La 分别采用 Al (纯度 >99.9%) 和 Mg-30%La 的形式加入. 配料时考虑了各合金元素的实际收得率而对某些合金元素进行了一定程度的补加. 合金的化学成分用 ICP 分析.

将所有的合金熔化后升温至 750 °C 保温 15 min, 然后在 720 °C 浇铸于一自制的模型中. NZ20 合金在熔炼和保温过程中需两次吹入氩气进行精炼, 浇铸前

进行搅拌以防止 Zr 的重力偏析从而影响细化效果.

用 BHM 金相显微镜和 Sirion 场发射扫描电镜 (配 Genesis 60S 能谱) 观察和分析合金的显微组织. 室温拉伸和高温拉伸实验分别在 CSS2202 和 CMT5105 电子万能拉伸机上进行. 蠕变棒材试样采用国家标准 (GB2039-80) 规定的形状和尺寸, 蠕变试验在 RD2-3 型高温蠕变试验机上进行. 在 175 °C/70 MPa 条件下进行 100 h 的蠕变试验, 以比较各合金的抗蠕变性能.

2 结果与讨论

2.1 合金的显微组织

从图 1 可见, Ti 和 Zr 都对 Mg-Nd 二元合金产生了强烈的细化效果, Ti 的细化作用稍稍弱于 Zr.

图 2 表明, 两种合金的铸态显微组织都由 α -Mg 的晶粒和晶界析出相 Mg₁₂Nd 组成, 但是铸态合金 N2 的平均晶粒尺寸约为 250 μ m 左右, 非常粗大, 而 NT20 的平均晶粒尺寸仅为 20 μ m 左右. 所以微量 Ti 的加入大大细化了 N2 的显微组织.

因为 Ti 的加入量非常小, 所以在显微组织中很难发现 Ti 元素的存在, 但是对某一个小晶粒不断放

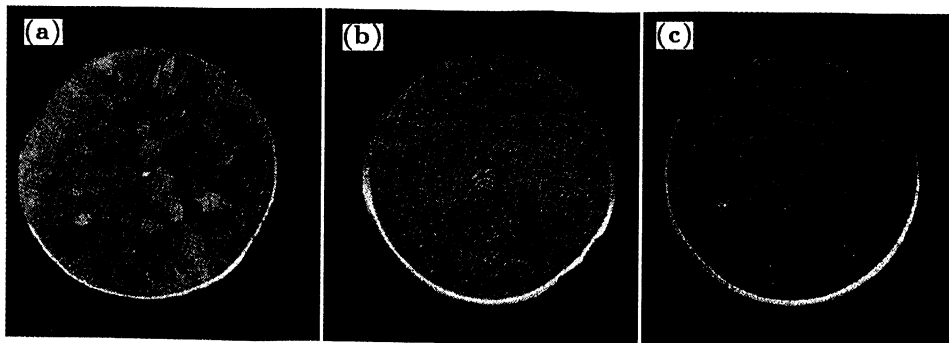


图 1 N2, NT20 和 NZ20 三种铸态合金断口的金相照片

Fig.1 Macroscopic photos of the as cast (a) N2, (b) NT20, (c) NZ20

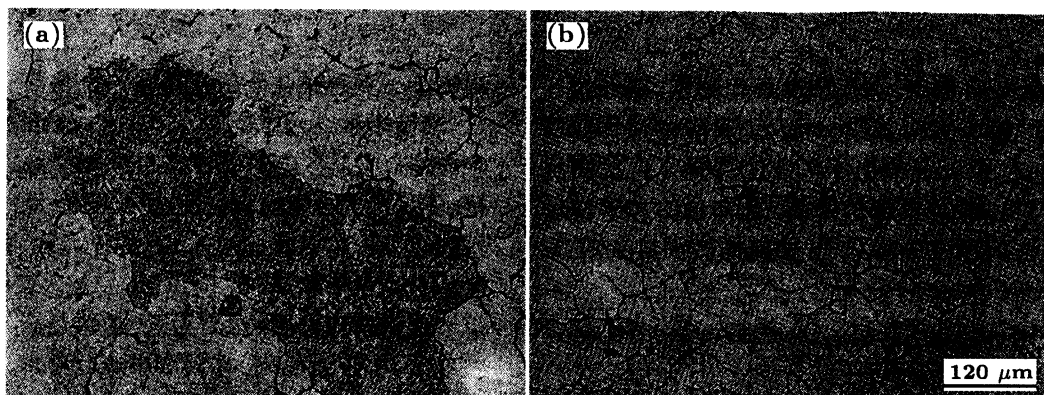


图 2 铸态合金的显微组织 (a)N2, (b)NT20

Fig.2 Microstructures of the as cast alloys (a) N2, (b) NT20

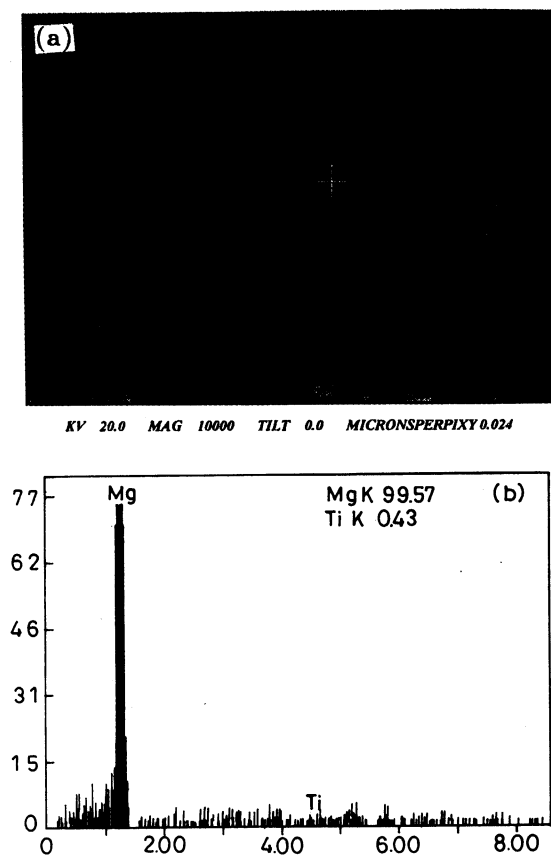


图 3 NT20 合金某晶粒内部的显微形貌和能谱分析
Fig.3 Micro morphology inside a grain of NT20 and EDAX analysis

大后发现, 晶粒内部有个灰色的颗粒, 衬度和基体不同, 对这个灰色的颗粒进行能谱分析后发现, 这个颗粒含有 Ti(图 3). 图 3 中的能谱分析表明, Ti 的含量非常小, 但是确实存在于 α -Mg 的形核核心部位.

2.2 Ti 成为 Mg 形核核心的可能性分析

合金组织的细化一般与是否存在异质形核核心和能否抑制晶粒长大有关. 由 Mg-Ti 相图可知^[11], 在富镁端 Mg 和 Ti 之间不形成任何化合物, 而且 α -Ti 的熔点远大于镁的熔点, 在 α -Mg 凝固之前, α -Ti 早已存在于熔体中, 从而 α -Ti 可能成为 α -Mg 的形核核心. 本文根据 α -Ti 与 α -Mg 之间的错配度, 计算

和分析了 α -Ti 作为形核核心的可能性. 异质形核能力的大小取决于形核基底与结晶相之间的界面能, 而影响界面能的因素主要包括基底与被结晶相间的点阵错配度、基底的表面形态、化学性质以及基底与被结晶相间的静电位^[12,13]. 当点阵错配引起弹性能急剧升高时, 错配度是决定界面能的主要因素. Bramfitt 提出, 错配度的计算应该使结晶相的低指数晶面与基底物质的低指数晶面重合. 根据 Bramfitt 建立的二维点阵错配度模型^[13], 错配度为 $\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos\theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_s^i} \cdot 100\%$. 其中 $(hkl)_s$ 为基底的低指数晶面; $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 晶面上的低指数晶向; $(hkl)_n$ 为被结晶相的低指数晶面; $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 晶面上的低指数晶向; $d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 分别为沿 $[uvw]_s$ 、 $[uvw]_n$ 晶向的原子间距; θ 为 $[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 间的夹角.

根据 Bramfitt 的结果, 在非均质形核时, 只要 $\delta < 15\%$, 基底作为被结晶相的核心就是有效的. 而当 $\delta < 6\%$ 时, 核心最有效. $6\% < \delta < 12\%$ 的核心是中等有效. 当 $\delta > 15\%$ 时, 核心的形核作用很小.

对于 α -Ti 和 α -Mg, 两者都为密排六方结构, α -Ti 的晶格常数为 (0.29506, 0.46788 nm), α -Mg 的晶格常数为 (0.32094, 0.52105 nm), 形核时相同指数的晶面匹配相同指数的晶面, 选取三个典型的密排六方金属低指面 (底面、侧面和对角面), 计算结果列于表 1. 可见, α -Ti 作为 α -Mg 的形核核心时的错配夹角始终为 0, 而错配度属于中等有效的范围. 所以在理论上 α -Ti 可以成 α -Mg 凝固过程中的形核核心.

2.3 拉伸力学性能

从表 2 可以看出, 合金 AE42 在室温具有最高的强度, 但是在高温下强度下降很快, 在 175 °C 时已不具备使用价值. 与 AE42 相比, N2 和 NT20 都具有很高的高温强度. 即使在室温, NT20 与 AE42 的断裂强度相差不大, 屈服强度却远高于 AE42. 与 N2 相比, 不论在室温或在高温, NT20 合金的断裂强度、屈服强度和延伸率都有提高. Ti 的微合金化使 Mg-Nd 二元合金的屈服强度大大增加, NT20 具有非常良好的

表 1 α -Mg 基体与 α -Ti 相低指数晶面上的匹配参数

Table 1 Matching parameter between the low index planes of α -Mg and α -Ti

	(1 $\bar{1}$ 02) _{Mg} //(1 $\bar{1}$ 02) _{Ti}			(10 $\bar{1}$ 0) _{Mg} //(10 $\bar{1}$ 0) _{Ti}			(0001) _{Mg} //(0001) _{Ti}		
$[hkl]_{Mg}$	$[\bar{1}\bar{2}10]$	$[\bar{2}021]$	$[\bar{4}221]$	$[\bar{1}\bar{2}10]$	[0001]	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$
$[hkl]_{Ti}$	$[\bar{1}\bar{2}10]$	$[\bar{2}021]$	$[\bar{4}221]$	$[\bar{1}\bar{2}10]$	[0001]	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$
$\theta/(^\circ)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
δ	8.06	9.05	8.92	8.06	10.20	9.61	8.06	8.06	8.06
$\delta_{(hkl)_{Ti}}^{(hkl)_{Mg}}$		8.68			9.29			8.06	

表 2 N2, NT20 和 AE42 合金的拉伸性能
Table 2 Tensile properties of N2, NT20 and AE42

Temp.	N2			NT20			AE42		
	Ulti. /MPa	Yield /MPa	Elong /%	Ulti. /MPa	Yield /MPa	Elong /%	Ulti. /MPa	Yield /MPa	Elong /%
Room Temp.	165.8	101.2	2.76	184.6	131.5	5.87	195	93	8.2
175 °C	158.7	94.8	11.15	178.7	113.6	17.7	110	65	14.5
200 °C	152.2	86.5	12.84	167.6	108.2	18.3	86	54	20.3
225 °C	150	75.8	12.86	156.3	98.6	18.5	78	46	19.6

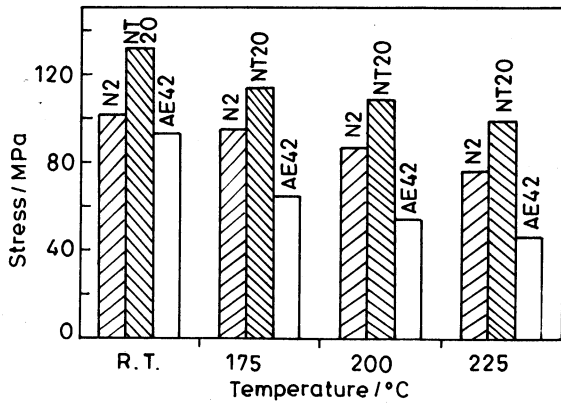


图 4 N2, NT20 和 AE42 三种合金屈服强度的比较
Fig.4 Yield strength comparison of N2, NT20 and AE42

综合力学性能 (图 4).

晶粒细化可使硬度、强度、塑性和韧性同时提高. 在加入 α -Ti 后, 合金的断裂强度, 屈服强度和延伸率同时提高就是由于细晶强化的结果 (表 2). 在一个晶粒内部必须塞积足够数量的位错, 才能提供必要的应力使相邻晶粒中的位错源开动并产生宏观的塑性变形. 因此, 减少晶粒尺寸将增加位错运动障碍的数目, 可使屈服强度提高. 这一效应可用 Hall-Petch 公式 $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 描述. 其中 σ_y 为材料屈服极限, σ_0 相当于单晶体的屈服强度, K 表征晶界强度影响强度的系数, d 为晶粒平均直径. 由此可见, 晶粒直径的减小将使合金的屈服强度提高. 这是加入微量的 Ti 后 N2 合金屈服强度大大提高的原因.

2.4 抗蠕变性能

通过对两种合金的蠕变应变 ϵ 和稳态蠕变速率 $d\epsilon/dt$ 的比较可以看出, 在 175 °C/70 MPa 的蠕变条件下, 微量 Ti 的加入提高了 N2 合金的抗蠕变性能 (图 5).

不论 N2 和 NT20 都显示了非常优异的抗蠕变性能, 100 h 后的蠕变总应变 $\epsilon < 1\%$, 稳态蠕变速率 $d\epsilon/dt$ 达到了 10^{-10} 级别. 与商用耐热镁合金 AE42 和 AX53(Mg-5wt%Al-3wt%Ca) 合金^[6,14] 比较, 在

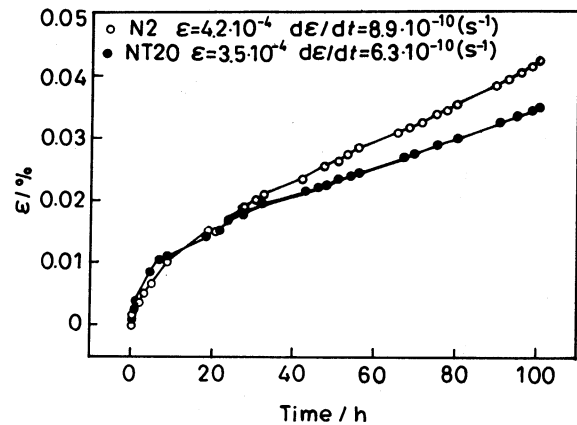


图 5 N2 和 NT20 在 175 °C/70 MPa 下的蠕变曲线
Fig.5 Creep curves of N2 and NT20 at 175 °C/70 MPa

同等条件下稳态蠕变速率提高了 1~2 个数量级.

在高温下, 纯金属和合金的晶界滑动对蠕变有较大的影响^[15]. 但是, 晶内位错的滑移对蠕变变形的贡献始终占据主导地位, 特别在中低温, 基本上可以忽略晶界滑动对蠕变变形的贡献. 所以, 对于高温性能优异的 Mg-Nd 二元合金, 可以不考虑晶界滑动的影响. 合金晶粒尺寸的减小意味着晶界的增加, 而晶界是晶内位错运动的障碍. 所以 Ti 的微合金化导致的晶粒细化使 NT20 合金比基体 N2 合金的抗蠕变性能有一定程度的提高 (图 5).

3 结 论

在不影响 N2 铸造性能的情况下, 微量 Ti 的加入大大细化了 N2 铸态合金的组织, 提高了铸态合金 N2 在室温和高温的强度和塑性. 微量 Ti 的加入也使 N2 合金在中温条件下的抗蠕变性能略有提高. 用二维点阵错配度模型研究了 Ti 对 Mg-Nd 二元合金的细化机理, 结果表明 α -Ti 可以成为 α -Mg 凝固过程中的形核核心.

参 考 文 献

- 1 I.J.Polmear, Materials Science and Technology, 10(1), 1(1994)

- 2 LI Zheng, WANG Yue, WANG Zhongguang, Chinese Journal of Materials Research, **14**(5), 450(2000)
(刘 正, 王 越, 王中光, 材料研究学报, **14**(5), 450(2000))
- 3 Z.Zhang, A.Couture, A.Luo, Scripta Materialia, **39**(1), 45(1998)
- 4 B.R.Powell, Development of GM Calcium-Containing, Creep-Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications, in *Sinomag Die Casting Magnesium Seminar*, edited by DING Weinan, (Beijing, Sinomag Magnesium Seminar, 2002) p.14
- 5 HUANG Xiaofeng, FU Penghui, LU Chen, DING Wenjiang, Chinese Journal of Materials Research, **18**(6), 593(2004)
(黄晓锋, 付彭怀, 卢 晨, 丁文江, 材料研究学报, **18**(6), 593(2004))
- 6 I.P.Moreno, T.K.Nandy, J.W.Jones, Microstructure and Creep Behavior of a Die Cast Magnesium Rare Earth Alloy, in *Magnesium Technology 2002*, edited by H.I. Kaplan, (Seattle, Minerals, Metals & Materials Society, 2002) p.111
- 7 B.L.Mordike, Materials Science and Engineering A, **324**(1~2), 103(2002)
- 8 L.L.Rokhlin, T.V.Dobatkina, I.E.Tarytina, V.N.Timofeev, E.E.Balakhchi, Journal of Alloys and Compounds, **367**(1~2), 17(2004)
- 9 J.F.Nie, X.L.Xiao, C.P.Luo, B.C.Muddle, Micron, **32**(8), 957(2001)
- 10 Zh.Li, H.Zhang, Materials Letters, **58**, 3021(2004)
- 11 American Society for Metals, *Metals Handbook*, (Ohio, Metals Park, 1973) p.337
- 12 B.Inem, Materials Science and Engineering A, **197**(1), 91(1995)
- 13 B.L.Bramfitt, Metall. Trans., **1**(7), 1987(1970)
- 14 A.A.Luo, B.R.Powell, Tensile and Compressive Creep of Magnesium-Aluminum-Calcium Based Alloys, in *Magnesium Technology 2001*, edited by J. Hryn (New Orleans, Minerals, Metals & Materials Society, 2001) p.137
- 15 A.A.Luo, International Materials Reviews, **21**, 13(2004)