

Sb 对 AE41 镁合金组织和性能的影响

刘子利^{1,2}, 潘青林¹, 陈照峰², 陶杰²

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 研究了 Sb 元素对 AE41(Mg-4A+RE) 镁合金组织和性能的影响。结果表明, 加入 Sb 后基体中出现了弥散颗粒质点。该颗粒质点相主要为 RE₂Sb 相, 但当含 Sb 量较高时, 该颗粒质点主要为 RE₂Sb 相和 RESb 相的复合物。随着 Sb 加入量的增加, 枝条状 Al₁₁RE₃ 相在数量降低的同时在形态上逐渐变短变细, 弥散 RE-Sb 颗粒质点数量和尺寸增大, 晶界处零星散布离异共晶 β 相的数量也提高。加入 Sb 改善了合金的流动性。合金的拉伸强度、塑性、硬度和冲击韧性随着含 Sb 量的增加而提高, 但 Sb 含量过大时合金的综合力学性能下降。

关键词: AE41 镁合金; Sb; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2005)06-0001-05

作为最轻的金属结构材料, 轻量化的要求使镁合金在航空航天和汽车工业等领域中的应用获得了迅速发展, 其中应用最广泛的是 Mg-Al 系镁合金 (如 AZ91, AM60)。然而, 当服役温度超过 120°C 时, Mg-Al 系合金较低的力学性能和耐热性能阻碍了它的应用进一步扩大^[1-3]。近年来, 除采用碱土金属 (Ca, Sr 等), IV 和 V 族元素 (Sh, Bi, Sn 等) 微合金化以改善现有镁合金的耐热性能外^[4-6], 也成功开发了以 AE(Mg-A+RE) 系为代表的耐热压铸镁合金。但合金组织中晶间条状 RE₃Al₁₁ 相对基体的割裂作用降低了合金的力学性能, 并且较大的 RE 含量提高了合金成本, AE 系镁合金具有较大的粘模倾向, 因而阻碍了合金的应用推广。Sb 属镁合金强化元素^[2], 在 AZ91 和 Mg-A+Zr-Si 镁合金中加入 Sb 不仅提高了合金的耐热性能, 还对组织具有一定的细化作用。本工作以廉价的元素 Sb 取代部分 RE, 研究了 Sb 的加入对 AE41(Mg-4A+RE) 镁合金组织和性能的影响。

1 实验方法

实验合金 AE41+xSb 均在坩埚电阻炉中采用 0.5% SF₆+CO₂ 混合气体保护熔炼, x 为 0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.5 (表 1)。合金配制的主要原料为纯镁 (99.95%)、纯铝 (99.90%)、纯锌 (99.95%)、富铈混合稀土 RE (mischmetal) 主要化学成分为 Ce

50.2%, La 26.67%, Pr 5.37%, Nd 15.82%), Al-10% Mn 中间合金。采用 ICP 法多次测定分析表明, 稀土元素的实收率约 80%, Sb 的实收率约为 60%。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Compositions of the alloys/wt%

Alloy No.	Element and content				
	Al	RE	Mn	Sb	Mg
AE41	4	1.5	0.2	0	Bal
MT1	4	1.5	0.2	0.3	Bal
MT2	4	1.5	0.2	0.6	Bal
MT3	4	1.5	0.2	1.0	Bal
MT4	4	1.5	0.2	1.5	Bal

熔体经精炼后在 720°C 下保温 20min 后浇铸到金属型铸模中。金相试样均从铸锭的同样部分取样, 采用德国产 LEICA MEF4M 型金相显微镜观察显微组织。XRD 试样在 Philips PW 170 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 电压为 40kV, 电流为 110mA, 扫描速度为 1°/min。合金的流动性以热固性树脂砂型标准螺旋形试样测试。从铸锭底部线切割标距尺寸为 15mm×3.5mm×2mm 拉伸试样, 经 420°C, 2h 固溶, 200°C, 10h 时效处理后在 SHIMADZU AG-100KNA 岛津材料试验机上进行拉伸实验。硬度测试使用 HV-50 型维氏硬度计 (载荷为 5kg), 采用 10mm×10mm×5.5mm 的无缺口试样在 SHIC3 型材料冲击试验机测试合金的冲击韧性。

收稿日期: 2004-12-23; 修订日期: 2005-05-30

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2005037697)

作者简介: 刘子利 (1968-), 男, 博士后, 副教授。

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 为 Sb 对铸态 AE41 镁合金显微组织的影响。结合 XRD 分析 (图 2a), AE41 镁合金铸态组织主要由基体 α -Mg 固溶体相、枝条状 Al_7RE_3 相及晶

界上零星散布的离异共晶 β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 相组成^[7,8]。在加入 Sb 后合金中除上述相外, 在晶内还出现了弥散黑色颗粒质点。随着 Sb 加入量的增加, MT 合金中枝条状 Al_7RE_3 相在数量降低的同时在形态上逐渐变短变细, 新形成颗粒质点数量增多并且尺寸粗化, 晶界处零星散布 β 相的数量也提高 (图 1b~d)。

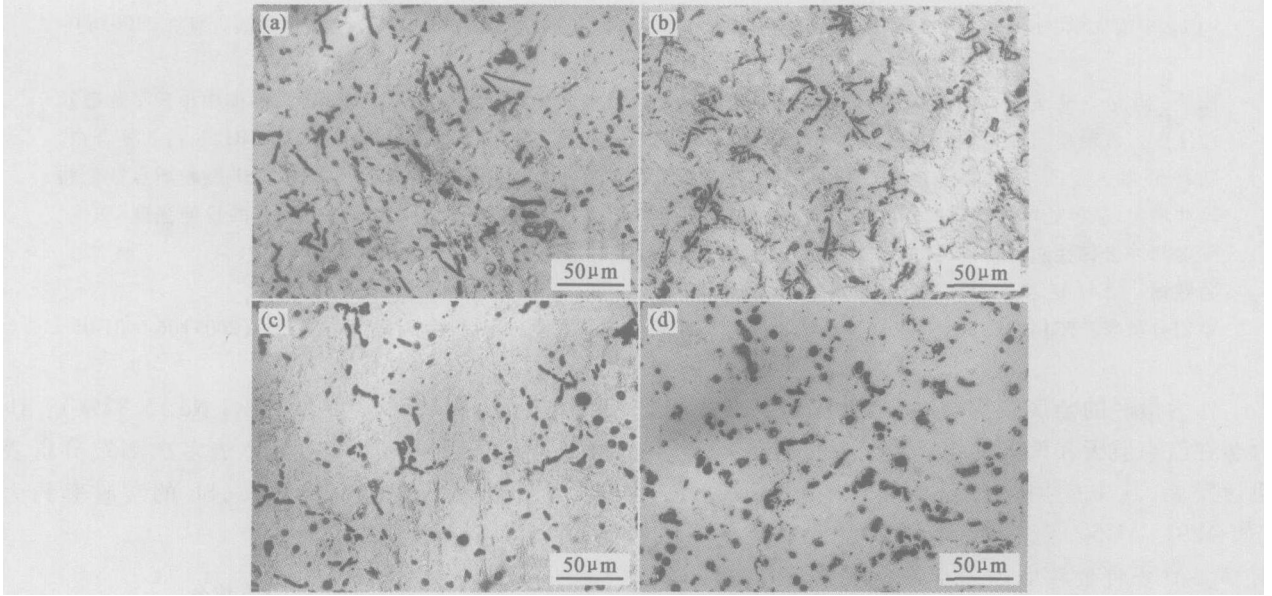


图 1 Sb 对铸态 AE41 镁合金显微组织的影响

Fig 1 Effects of Sb on the microstructure of as-cast AE41 alloy

(a) AE41; (b) MT2 (c) MT3 (d) MT4

EDX 分析结果表明, 加入 Sb 后的 MT 镁合金中新出现的颗粒质点含有 RE 和 Sb (图 3)。XRD 相分析表明, 该颗粒质点相主要为密排六方晶体结构的 RE_2Sb 相, 但当含 Sb 量较高时, 该颗粒质点主要为 RE_2Sb 相和 B1 型立方晶体结构 RESb 相的复合物 (图 2b)^[9]。

2.2 流动性

图 4 为实验合金的流动性测试结果。可以看

出, 与 AE41 相比, 加入 Sb 明显提高了合金的流动性, 在 Sb 含量小于 1% 时, 合金的流动性随 Sb 含量增加而提高。

2.3 力学性能

对 MT 系列实验合金试样的拉伸实验表明, Sb 的加入对 AE41 镁合金的力学性能产生了显著的影响。图 5 为镁合金试样的室温拉伸力学性能与 Sb 含量的关系曲线。可以看出, 当 Sb 小于 1.0% 时,

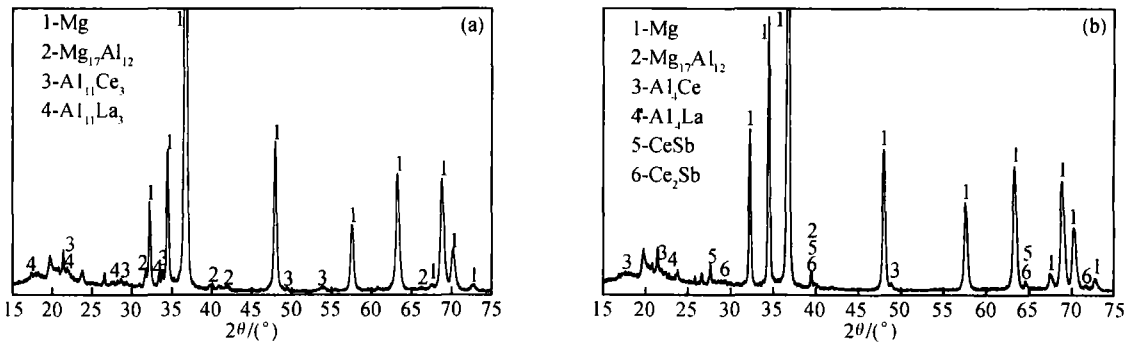


图 2 AE41 (a) 和 MT3 (b) 镁合金的 XRD 分析

Fig 2 X-ray diffraction (XRD) analysis result of AE41 (a) and MT3 (b)

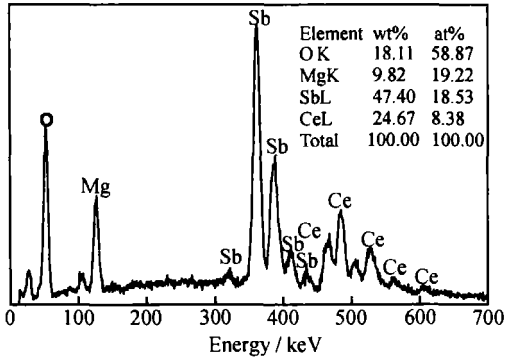


图 3 MT3合金显微组织中颗粒相 EDX分析

Fig 3 EDX analysis of the granular phase in the MT3 alloy

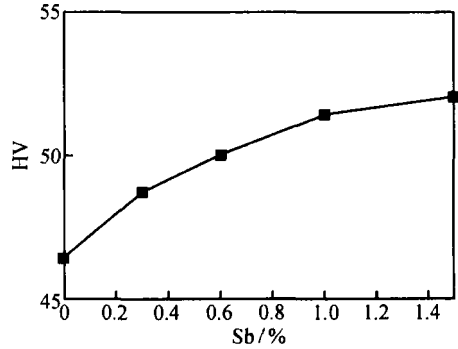


图 6 Sb含量对 MT 镁合金硬度的影响

Fig 6 Effect of Sb content on hardness of MT magnesium alloy

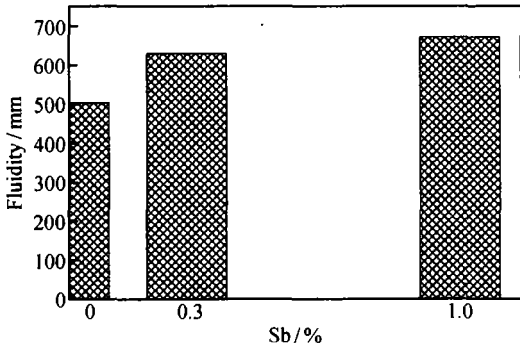


图 4 实验合金的流动性

Fig 4 The fluidity of the alloys

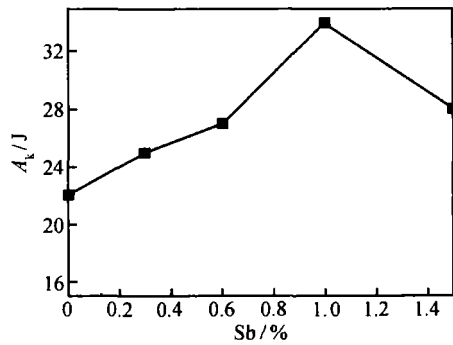


图 7 Sb含量对 MT 镁合金冲击性能的影响

Fig 7 Effect of Sb content on impact property of MT magnesium alloy

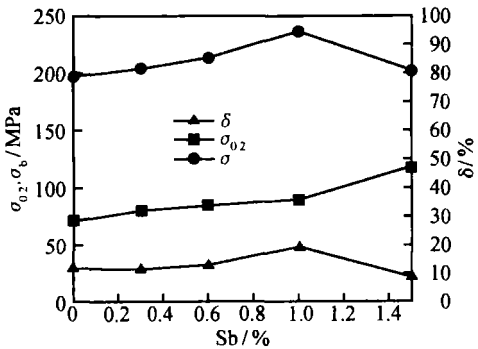


图 5 Sb含量对 MT 镁合金拉伸性能的影响

Fig 5 Effect of Sb content on tensile property of MT magnesium alloy

合金的强度和塑性性能都随 Sb 含量的增大而提高。进一步增大 Sb 含量, 合金的抗拉强度和延伸率大幅度降低, 而屈服强度则继续提高。抗拉强度和延伸率随着 Sb 的增加而增加, 并在 Sb 含量达到 1.0% 时出现峰值。与 AE41 相比, MT3 合金的抗拉强度提高了 39MPa, 增幅为 20%, 屈服强度提高 18MPa, 增幅为 25%, 延伸率的增幅为 66%。从图 6 可以看出, 镁合金试样的硬度随着 Sb 含量的增加而提高。

图 7 为不同 Sb 含量实验合金的冲击韧性测试结果。

可以看出, 当 Sb 小于 1.0% 时, MT 镁合金的冲击韧性随 Sb 含量的增大而提高, 进一步增大 Sb 含量, 合金的冲击韧性反而大幅度降低。

3 分析与讨论

在实验 MT 镁合金中, 合金元素除固溶于基体外, 合金元素及基体元素间可能形成多种化合物相。根据金属学的理论, 元素间能否形成化合物除受凝固过程的动力学因素影响外, 可从它们的电负性差值来判断。元素间电负性差值越大, 结合力越大, 越容易形成金属化合物。从表 2 可以看出^[10, 11], Sb 与稀土元素 La 和 Ce 间的电负性差不仅大于它与 Mg 之间的电负性差值, 而且也远大于稀土元素 La 和 Ce 与 Al 间的电负性差值, 因此, 与 AZ91 镁合金加入 Sb 不同, 在 MT 镁合金中并未出现 Mg₃Sb₂ 相^[5], Sb 将取代 Al 优先与 La 和 Ce 等稀土元素结合产生 RE-Sb 相。根据 Ce-Sb 二元相图^[12], 当 Ce 含量占优时, Sb 与 Ce 间可形成 Ce₂Sb, Ce₄Sb₃ 和 CeSb 化合物。由于稀土元素具有非常相近的性质, Sb 含量较低的 MT 镁合金中, Sb 与稀土元素间主要形成 RE₂Sb 化合物。对于 Sb 含量较高的 MT 镁合金, 在

实际凝固过程中较大的过冷条件下非平衡结晶造成包晶反应不能充分进行,因此在已凝固的低稀土元素 RE-Sb 化合物相外不可避免地形成一层 RE_2Sb 化合物环,合金组织中的颗粒质点将是低稀土元素 RE-Sb 化合物相和 RE_2Sb 相的复合物。

表 2 MT 合金中各元素的电负性^[10-11]

Table 2 Electronegativity of elements in MT magnesium alloys

Elements	Mg	Al	La	Ce	Sb
Electronegativity	1.31	1.61	1.10	1.12	2.05

AE41 镁合金中 RE 与 Al 结合形成枝条状 $A_{11}RE_3$ 相化合物,但在 MT 镁合金中 RE 优先与 Sb 结合形成颗粒状 RE-Sb 化合物相, $A_{11}RE_3$ 相中化合态的 Al 被释放出来。随着含 Sb 量的增加,颗粒状 RE-Sb 化合物相数量增大,所释放的 Al 量也随之提高。根据 Mg-Al 二元相图^[13],合金的结晶温度间隔随含 Al 量增大而减小。另一方面,与枝条状 $A_{11}RE_3$ 相相比,合金液中先凝固颗粒状 RE-Sb 相对合金液流动的阻碍作用也较小,因此,加入适量的 Sb 改善了 MT 镁合金的流动性。

压铸 AE 系镁合金组织中晶间耐热相 $A_{11}RE_3$ 呈条状分布,它的存在割裂了基体,因而合金的力学性能不高。因 RE 与 Sb 形成的化合物具有比 $A_{11}RE_3$ 相更高的熔点 ($A_{11}Ce_3$ 的熔点为 $1235^{\circ}C$), MT 合金凝固时它将首先结晶析出^[12]。合金凝固过程中 Sb 取代 Al 与 RE 产生的弥散分布 RE-Sb 相改变了第二相的形态和数量,因而对合金的力学性能产生显著的影响。随着 MT 镁合金含 Sb 量的增加, Sb 与 RE 结合使枝条状 $A_{11}RE_3$ 相数量降低,尺寸减小, $A_{11}RE_3$ 相对基体的割裂作用随之大大降低,因而改善了合金的塑性性能和冲击性能。另一方面,组织中 $A_{11}RE_3$ 相的减少致使弥散分布的 RE-Sb 化合物质点和晶界处仍呈孤立点状散布的离异共晶 β 相的数量大大提高,这些弥散相质点和 β 相对位错的运动具有强烈的阻碍作用,合金的强度和硬度增大。

当合金中 Sb 含量过大时,合金内形成的 RE-Sb 颗粒相会聚集长大粗化(图 1d),它易从基体脱离,产生应力集中而形成裂纹源。另外,晶界处 β 相尺寸和数量的增大也使合金的晶界强度降低,因此, Sb 加入量超过一定程度后,尽管合金的硬度和屈服强度有所提高,但合金的拉伸强度、塑性和冲击性能都大大降低,合金的综合力学性能下降。

4 结 论

(1) AE41 镁合金中加入 Sb 后,基体中出现了弥散颗粒质点。该颗粒质点相主要为密排六方晶体结构的 RE_2Sb 相,但当含 Sb 量较高时,该颗粒质点主要为 RE_2Sb 相和 B1 型立方晶体结构 RE-Sb 相的复合物。随着 Sb 加入量的增加,合金中枝条状 $A_{11}RE_3$ 相在数量降低的同时形态逐渐变短变细,新形成颗粒质点数量增多并且尺寸粗化,晶界处零星散布离异共晶 β 相的数量也提高。

(2) AE41 镁合金中加入 Sb 改善了合金的流动性。合金的拉伸强度、塑性、硬度和冲击韧性随着含 Sb 量的增加而提高,但 Sb 加入量超过一定程度后,合金的综合力学性能下降。

参考文献:

- [1] 刘子利,丁文江,袁广银,等. 镁铝基耐热铸造镁合金的进展 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(11): 1-4
- [2] PEKGÜLLERYÜZM Ö ADEDESİAN M M. Magnesium alloying some potentials for alloy development [J]. 轻金属, 1992, 42(12): 679-686
- [3] LUO A, PEKGÜLLERYÜZM Ö Review cast magnesium alloys for elevated temperature applications [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5259-5271
- [4] WANG Qi-dong, CHEN Wen-zhou, DING Wen-jiang et al. Effect of Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32A(3): 787-794
- [5] 袁广银,孙扬善,王震. Sb 低合金化对 Mg-9Al 基合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 779-783
- [6] YUAN Guang-yin, LU Zi-li, WANG Qi-dong et al. Microstructure refinement of Mg-Al-Zn-Si alloys [J]. Materials Letters, 2002, 56(1-2): 53-58
- [7] PETERSEN G, WESTENGEN H, HOFER R, et al. Microstructure of a pressure die cast magnesium-4wt% aluminum alloy modified with rare earth additions [J]. Materials Science and Technology, 1996, 12: 741-750
- [8] WEIL Y, DUNLOP G L, WESTENGEN H. Development of microstructure in cast Mg-Al-rare earth alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 207: 115-120
- [9] COLIN J SMITH. Metals reference book [M]. London: Butterworths, 1983
- [10] 周公度,段连运. 结构化学基础(第三版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 52-311
- [11] 易宪武,黄春辉,王慰,等. 稀土元素 [M]. 北京: 科学出版社, 1992: 186

参考文献:

[1] JB/T 2850-93 Cr4M o4V 高温轴承钢滚动轴承零件热处理技术条件 [S].

[2] YB 4105-2000 航空发动机用高温轴承钢 [S].

[3] 梁华, 仇亚军, 卢淑君. 滚动轴承零件的裂纹分析 [J]. 轴承, 2001(8): 24- 27

[4] GAO N, DWYER-YOYCE R S, BEYNON JH. Effects of surface defects on rolling contact fatigue of 60r40 brass [J]. Wear, 1999, 225- 229, 983- 994

[5] HOLZHAUER W. Surface changes around large raceway indentations during run-in of tapered roller bearings [J]. Tribology Transaction, 1991, 34: 361- 368

[6] MARTN JA, EBERHARDT A D. Identification of potential failure nuclei in rolling contact fatigue [J]. ASME Journal of Basic Engineering, 1967, 89: 932- 942

Effects of Surface Defects on the Rolling Contact Fatigue Behaviors of Cr4M o4V Steel

LI Jin-feng ZHAO Hong-ping SHI Hu-ji FENG X+qiao

(Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The effects of surface defects on the rolling contact fatigue behaviors of Cr4M o4V steel were studied experimentally. Different sizes of dents were artificially introduced on the rolling trajectories of the specimens by the Rockwell and Vickers Hardness Testers. The failure process from the initiation and propagation of the defect-induced cracks and spalling near the dents was observed by SEM. It was found that surface dents might influence greatly the rolling contact fatigue behaviors of Cr4M o4V steel, and that the fatigue damage induced by Rockwell dents was more serious than that by Vickers dents. An obvious size effect of defect evolution was also observed: a bigger dent was much easier to crack than a smaller one.

Key words Cr4M o4V; rolling contact fatigue; surface dents

* * * * *

(上接第 4 页)

[12] OKAMOTO H. Ce-Sb (Cerium-Antimony) [J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22(1): 88- 88

[13] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

Effects of Antimony on Microstructure and Properties of AE41 Magnesium Alloy

LU Z+li^{1, 2}, PAN Qing-lin¹, CHEN Zhao-feng², TAO Jie²

(1 College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2 College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract Effects of antimony on microstructure and properties of AE41 (Mg-4Al-1RE) magnesium alloy were investigated. Results indicate that antimony additions cause formation of dispersed particles in the alloy matrix, which is mainly RE₂Sb, and a complex of RE₂Sb and RESb when Sb content is high. When the Sb content increases, the size and amount of the branched intergranular Al₁₃RE₃ reduce, while the size and amount of dispersed RE-Sb particles increase, and the amount of discontinuous β phase on grain boundaries increases. Sb additions improve fluidity of the alloys. The tensile strength, elongation, hardness and impact toughness increase firstly with increasing Sb content, however, the mechanical properties reduce at the excessive Sb content.

Key words AE41 magnesium alloy; Sb; microstructure; mechanical properties