

Cu 对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力与力学性能的影响

邱克强¹, 王 猛¹, 张洪兵¹, 柏笑君¹, 任英磊¹, 张 涛²

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110178;

2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用铜模铸造制备直径为 3 mm 的 $Mg_{70-x}Zn_{25}Ca_5Cu_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 系列合金。分别采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、力学性能试验装置研究合金的显微组织、相组成和铸态样品的压缩性能, 并对断口形貌进行分析。结果表明: $Mg_{69}Zn_{25}Ca_5Cu_1$ 可以形成直径为 3 mm 的非晶合金, 其强度和塑性应变分别为 690 MPa 和 1.7%。与 Mg-Zn-Ca 合金相比, 其非晶形成能力和塑性应变均有提高。同时这也是目前在直径大于 2 mm 的 Mg 基非晶合金中所发现的最大塑性应变变量。

关键词: Mg-Zn-Ca 合金; Cu; 非晶形成能力; 力学性能

中图分类号: TB 139

文献标识码: A

文章编号:

Effect of Cu on glass forming ability and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloys

QIU Ke-qiang¹, WANG Meng¹, ZHANG Hong-bing¹, BAI Xiao-jun¹, REN Ying-lei¹, ZHANG Tao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: $Mg_{70-x}Zn_{25}Ca_5Cu_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) as-cast alloys with 3 mm in diameter were produced by using copper mold casting method. The microstructures, phase constitutes and mechanical properties of as-cast samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and compression tester. The fracture surfaces were also analyzed by SEM. The results show that the critical sample size for glass formation, the fracture strength and the plastic strain of $Mg_{69}Zn_{25}Ca_5Cu_1$ alloy are 3 mm in diameter, 690 MPa and 1.7%, respectively. Both of the glass forming ability and the plastic deformation are improved obviously compared with Mg-Zn-Ca alloys. Up to now the plastic strain is the largest one in the samples with diameter larger than 2 mm for Mg-based bulk metallic glasses.

Key words: Mg-Zn-Ca alloy; Cu; glass forming ability; mechanical properties

高比强度轻质材料通常被认为是航空航天、节能降耗等领域优先选用的重要材料。Mg 基非晶合金的高比强度在工程上有重要的应用前景。因此, 自 1991 年发现具有代表性的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [1] 块体非晶合金(BMG)以来, 人们投入大量的精力研究与开发块体 Mg 基非晶合金。目前已经在 Mg-Cu-RE (RE=Y, Gd, Nd, Tb,

Dy) [2-4]、Mg-Ni-RE [5] 和 Mg-Zn-Ca [6-7] 等合金体系发现 Mg 基 BMGs, 同时一些提高非晶形成能力或热稳定性的合金化元素, 如 Ag [8]、Zn [9]、Ni [10] 等被先后采用。这些元素在 Mg-Cu-RE 合金体系中发挥了重要的作用, 由此制备出直径尺寸达到 16~25 mm [8] 的 BMGs。然而这些非晶合金在室温下的力学性能很差, 主要表现为:

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613900); 沈阳市科技局基础研究资助项目(1071112-2-00)

收稿日期: 2008-09-28; 修订日期: 2008-12-20

通讯作者: 邱克强, 教授, 博士; 电话: 024-25496020; E-mail: kqiu@yahoo.com.cn

当样品尺寸大于2 mm时,这些非晶合金表现为脆性断裂,没有任何塑性,甚至在弹性变形范围内,由于缺陷引起的裂纹敏感性,造成材料的强度几乎没有再现性。因此这种材料在工程上的应用是不可能的。如果Mg基非晶合金的强度具有可靠性或具有一定的韧性,有可能将其应用于商业上。因此,很多研究者致力于改善Mg基非晶合金的韧性或提高材料强度的可靠性。本文作者在系统研究了Mg-Zn-Ca^[7]非晶的基础上,设计Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5)合金,通过改变元素Cu的含量以寻找更高强度和塑性的非晶合金。

1 实验

本试验采用纯度为99.9%Mg、Zn、Ca和Cu为原料,按设计成分进行配比,在高纯氩气保护条件下,利用感应炉熔化方法,制备Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5)母合金。采用感应加热的方法,使用喷铸技术将合金浇入铜模中,制成直径为3 mm的试样。采用万能材料试验机在室温、应变速率为 1×10^{-4} /s条件下,对直径为3 mm、高为6 mm的合金试样进行压缩实验。为了能较准确地反应合金的力学性能,每一种成分的合金至少做5次压缩实验。采用S-3400N型扫描电镜对试样进行组织分析和断口形貌观察,采用X射线衍射(XRD)分析样品的相组成,利用阿基米德方

法分析合金的密度。

2 结果与分析

2.1 样品微观组织的SEM分析

图1所示为Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5)系列合金的SEM像。从图1(a)中可以看出, Mg₆₉Zn₂₅Ca₅Cu₁铸态合金组织为典型的非晶合金特征组织。对比图1(a)可以看出,合金Mg₆₈Zn₂₅Ca₅Cu₂组织发生了明显的变化,开始出现组织特征,有些特征组织从基体中剥落,形成小坑(见图1(b))。而在图1(c)中,特征组织和组织剥落所造成的小坑数量减少,同时出现了一种细小的花瓣状组织。当Cu含量增加到5%时,显微组织(见图1(d))发生了明显的改变,小凹坑已经完全消失,而在非晶基体相上均匀分布着大量的晶体颗粒,这些晶体颗粒在试样的表面密集存在,甚至开始转变成片状分布,其颗粒尺寸一般为1~2 μm。

2.2 XRD谱分析

图2所示为直径为3 mm的Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5)合金的XRD谱。从图2中可以看出,在 $2\theta=30^\circ \sim 45^\circ$ 处, Mg₆₉Zn₂₅Ca₅Cu₁的XRD谱呈现典型的非晶态漫反

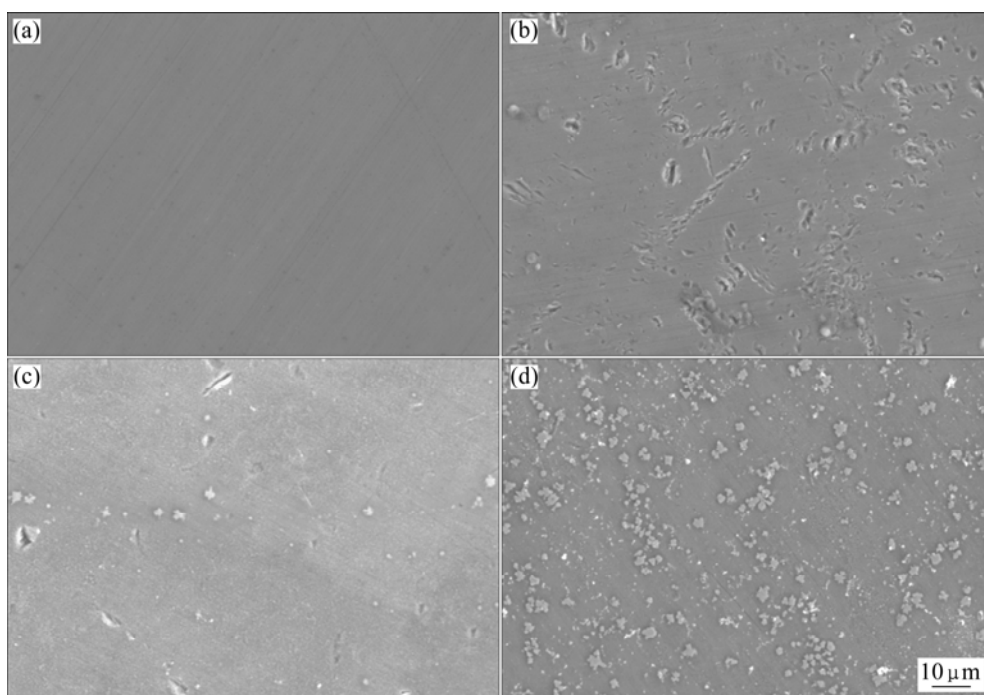


图1 Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5)合金的SEM像

Fig.1 SEM images of Mg_{70-x}Zn₂₅Ca₅Cu_x(x=1, 2, 3.5, 5) as-cast alloys: (a) Mg₆₉Zn₂₅Ca₅Cu₁; (b) Mg₆₈Zn₂₅Ca₅Cu₂; (c) Mg_{66.5}Zn₂₅Ca₅Cu_{3.5}; (d) Mg₆₅Zn₂₅Ca₅Cu₅

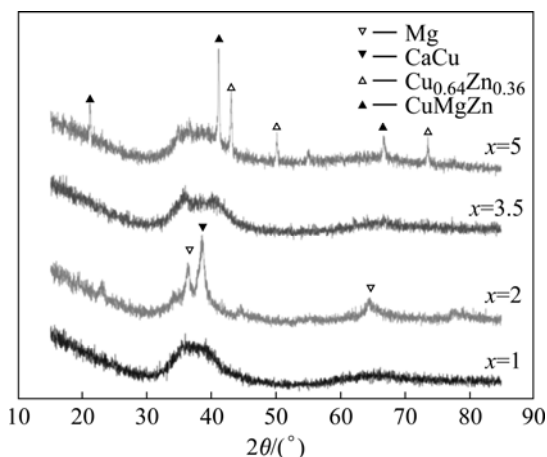


图 2 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 合金 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns for $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) as-cast alloys with 3 mm in diameter

射馒头峰, 无明显的晶态相衍射峰, 这说明其组织是由非晶相组成。结合 SEM 观察结果, 进一步确定直径为 3 mm 的 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 合金是完全非晶态结构。当 Cu 含量(摩尔分数)增至 2% 时, 它的漫反射峰上存在少许晶态衍射峰, 说明在非晶基体上有晶态相析出, 经分析为 Mg 和 CaCu 相, 但衍射峰强度不高, 说明晶态相含量不多, 其组织为非晶和少量晶态相的混合组织; 在 Cu 含量为 3.5% 时, 衍射峰强度有所下降。这说明, 随着 Cu 含量的升高, 组织中非晶成分增加; 但当 Cu 含量达到 5% 时, 晶态峰又重新出现, 但与 Cu 含量为 2% 时晶态峰所出现位置并不相同, 说明所形成的是两种完全不同的晶态相, 经分析此时产生的晶态相为 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 和 CuMgZn 相。这与组织照片上所观察到的现象是相符合的。

2.3 力学性能和断口分析

图 3 所示为 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 合金准静态压缩曲线。从图 3 中可以看出, 直径 3 mm 的 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 合金具有较大的塑性, 其塑性变形量 ε_p 可以达到 1.7%, 这是目前在直径为 2 mm 以上的

Mg 基块体非晶合金中所发现的最大塑性应变。 $\text{Mg}_{66.5}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_{3.5}$ 的塑性变形量为 0.16%, 其他两种合金都几乎没有任何塑性应变。合金 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 的断裂强度 σ_f 也是最高的, 达到了 690 MPa, 其次是 $\text{Mg}_{66.5}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_{3.5}$ 合金, 其断裂强度为 610 MPa。而 $\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_2$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_5$ 的断裂强度则分别只有 581 和 481 MPa。

表 1 所列 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 和几种 Mg-Zn-Ca 合金的力学性能及比强度 σ_f/ρ 的对比, 文献[7, 11]中试样直径 D 均为 2 mm。由表 1 可看出, 随着 Cu 元素的加入, 合金的非晶形成能力得到提高($\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5$ 合金的临界非晶形成尺寸为直径 2 mm^[7]), 同时断裂强度及韧性都得到明显的改善。 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 非晶合金具有较高的比强度。但随着 Cu 含量的进一步增多, 在非晶基体上开始有少量的晶态相出现, 从而降低了非晶合金的强度和塑性。

图 4 所示为 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 合金的断口形貌。从图 4 中可以看出, 当合金中 Cu 含量为 1% 时, 合金的断口有明显的脉络纹出现, 在外力的作用

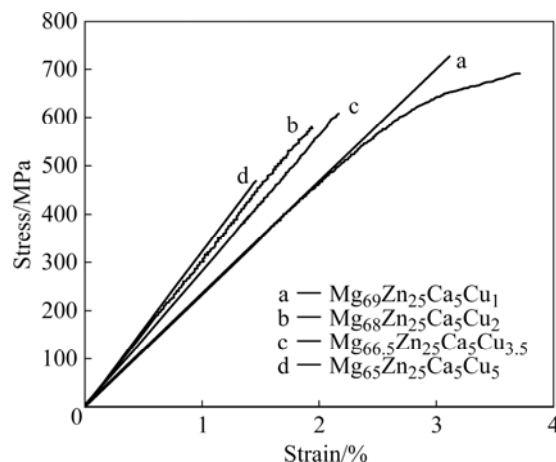


图 3 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 铸态合金的应力—应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) as-cast alloys with 3 mm in diameter

表 1 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 和几种 Mg-Zn-Ca 合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ and several Mg-Zn-Ca alloys

Alloy	D/mm	σ_f/MPa	$\varepsilon_p/\%$	$(\sigma_f/\rho)/[10^5(\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1})]^{-1}$	Microstructure	Refs.
$\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{12}\text{Ca}_4\text{Cu}_4$	2	678	4.60	2.89	C+A	[11]
$\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_4$	2	828	1.28	2.83	C	[7]
$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5$	2	642	0.40	2.62	C	[7]
$\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$	3	690	1.70	2.81	A	This work

C: crystalline; A: amorphous

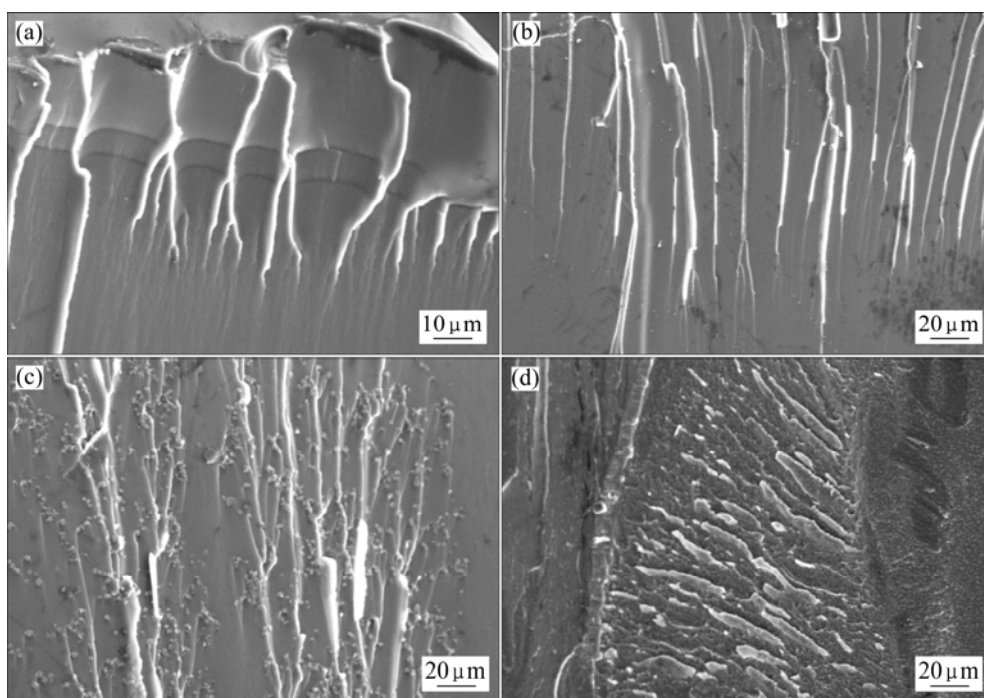


图4 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 合金的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ as-cast alloys: (a) $x=1$; (b) $x=2$; (c) $x=3.5$; (d) $x=5$

下沿脉纹方向断裂, 显示出韧性断裂特征(见图 4(a)); 当 Cu 含量增加到 2% 时, 合金断口显示出脆性断裂特征(见图 4(b)); 当合金中 Cu 含量达到 3.5% 时, 在断口上可以清晰地看到具有类似于脉络纹的条纹存在, 与脆性断口的条状纹有明显的差别, 因此该成分的合金具有一定的塑性。同时可以看到, 在断口表面上出现了大量的颗粒相, 这与前面 SEM 对组织的观察结果是一致的; 当 Cu 含量为 5% 时, 合金显示出非晶与晶态相的混合断口, 表现为脆性断裂特征。

合金元素 Ni 和 Cu 的影响, 在 Mg-TM-RE(TM 为过渡族金属, RE 为 Y 或镧系稀土元素)非晶合金中已经报道^[8, 10, 12], 但关于过渡族金属在 Mg-Zn-Ca 合金体系的研究还没有见到报道。由本研究可以看到, 过渡族金属在 Mg-Zn-Ca 合金体系的作用非常明显, 但仅限于微合金化的作用。作者在 Mg-Zn-Ca-Cu 合金体系中曾进行过大量研究, 发现在 Cu 含量和 Ca 含量大于 5% 时, 即使有一定的非晶形成能力, 性能也非常差。因此可以说明过渡族金属仅限于微合金化的作用。由于 Mg 元素的碱土金属性质以及密排六方体结构的原因^[8], 其非晶合金在很多体系中表现出脆性, 甚至不能获得可靠的力学性能数据, 因此提高合金的韧性显得非常重要。在以往的 Mg 基非晶合金中, 塑性变形只能在直径小于 2 mm 的样品中发现, 并且在已发表的文献中, 所发现的最大应变变量也只有 1.28%^[7], 本

实验在直径为 3 mm 的 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_1$ 非晶合金中发现了其塑性应变为 1.7%, 这可以说是 Mg 基非晶合金塑性变形研究中的一个重要进展。本研究也说明, 通过寻找合适的微合金化元素, 可以达到改善非晶合金韧性的目的。

3 结论

1) 研究了 $\text{Mg}_{70-x}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5\text{Cu}_x$ ($x=1, 2, 3.5, 5$) 合金的非晶形成能力与力学性能。

2) 当 $x=1$ 时, 合金的非晶形成能力可以达到直径 3 mm, 压缩强度和塑性应变变量分别为 690 MPa 和 1.7%。此塑性应变变量是目前所发现的大尺寸 Mg 基非晶合金中的最大塑性应变变量。

REFERENCES

- [1] INOUE A, NAKAMURA T, NISHIYAMA N, MASUMOTO T. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method[J]. Materials Transactions JIM, 1992, 33(10): 937-945.
- [2] MA H, ZHENG Q, XU J, LI Y, MA E. Doubling the critical size for bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Y ternary system

- [J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(9): 2252–2255.
- [3] MEN H, KIM D H. Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(7): 1502–1504.
- [4] XI X K, WANG R J, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Glass-forming Mg-Cu-RE (RE=Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability[J]. Journal Non-Crystalline Solids, 2004, 344: 105–109.
- [5] LI Y, NG S C, ONG C K. New amorphous alloys with high strength and good ductility in the Mg-Ni-Nd system [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 48: 489–493.
- [6] GU X, SHIFLET G J, GUO F Q, POON S J. Mg-Ca-Zn bulk metallic glasses with high strength and significant ductility[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20 (8): 1935–1938.
- [7] LI Q F, WENG H R, SUO Z Y, REN Y L, YUAN X G, QIU K Q. Microstructure and mechanical properties of bulk Mg–Zn–Ca amorphous alloys and amorphous matrix composites[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 487: 301–308.
- [8] MA H, SHI L L, XU J, LI Y, MA E. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 181915.
- [9] MEN H, HU Z Q, XU J. Bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Zn-Y system[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(10): 699–703.
- [10] REN Y L, ZUO J H, QIU K Q, ZHANG H F, HU Z Q. Eutectic structure and bulk glass formation in Mg-based alloys[J]. Intermetallics, 2004, 12: 1205–1209.
- [11] 翁慧茹, 任英磊, 刘云秋, 邱克强. 超高强度铸造镁合金的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(1): 71–73.
- WENG Hui-ru, REN Ying-lei, LIU Yun-qiu, QIU Ke-qiang. Super-high strength as-cast magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006, 28(1): 71–73.
- [12] 张青绒, 李金山, 王一川, 寇宏超, 胡 锐, 周 廉, 傅恒志. Ni 对 Mg-Cu-Tb 非晶合金形成及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 303–307.
- ZHANG Qing-rong, LI Jin-shan, WANG Yi-chuan, KOU Hong-chao, HU Rui, ZHOU Lian, FU Heng-zhi. Effect of substitution of Ni for Cu on glass-forming ability and mechanical properties of Mg-Cu-Tb metallic glass alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 303–307.

(编辑 何学锋)