

文章编号: 1004-0609(1999)04-0779-06

Sb 低合金化对 Mg-9Al 基合金显微组织和力学性能的影响^①

袁广银 孙扬善 王震

(东南大学 材料科学与工程系, 南京 210096)

摘要: 研究了合金元素 Sb 对 Mg-9Al-0.8Zn(AZ91) 基合金显微组织和力学性能的影响。结果表明, Sb 加入后改善了合金的铸态组织, 使粗大的树枝晶变得更细小、弥散, Sb 主要是以弥散的第二相 Mg_3Sb_2 的形式分布于基体中。由于该相致密, 熔点高, 热稳定性好, 强化了晶界, 使得合金室温和高温力学性能得到一定的改善, 尤其使得抗高温蠕变性能大幅度提高, 塑性并没有受到明显损害。

关键词: 镁合金; Sb; 力学性能

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

当今世界能源危机和环境问题日益成为人们关注的焦点。为了降低能耗, 减少汽车尾气造成的环境污染, 汽车的轻量化是环保的要求^[1,2], 作为最轻的金属结构材料——镁合金的应用研究便备受瞩目^[3,4]。自 90 年代以来, 世界上汽车镁合金的用量每年以 25% 的速度上升。但是一般镁合金的强度随着温度的升高 ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) 都大幅度下降。因此, 如何提高镁合金的热强性便成为一个研究重点^[5,6]。本文主要介绍用合金元素 Sb 的低合金化来改善镁合金 AZ91(美国牌号 Mg-9Al-0.8Zn-0.2Mn) 的显微组织和力学性能及其取得的效果。

1 实验方法

实验用 6 种合金均在改制的井式坩埚炉中, 采用 $SF_6 10\%$ (体积分数) + $CO_2 90\%$ (体积分数) 混合气体保护熔炼。主要原料纯度分别为: Mg 99.98%, Al 99.7%, Zn 99.9%, Sb 99.5%, Mn 以 Al-Mn 中间合金 (9% Mn) 加

入。所得合金的组成如表 1 所列。配料时考虑了合金元素的实收率, 所以制备的合金的实际成分与设计成分基本相符。5 种合金中 Al, Zn, Mn 含量均相同; 主要区别是改变了 Sb 含量, 以观察它对合金室温和高温力学性能的影响。铸锭经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 均匀化退火 24 h 后机加工成片状拉伸试样, 试样的标距尺寸为 $15.0\text{ mm} \times 3.5\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 。加工后的试样再经过 T_6 ($420\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h, 水淬, $200\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) 处理^[7]。试样的拉伸实验和高温蠕变实验均按常规方法进行。各合金的显微组织采用光学显微镜观察, 断口形貌和颗粒相的成分分析是在带有 EDX 附件的 Hitachi X-650 扫描电镜上进行的。

2 实验结果

2.1 显微组织

金相观察结果显示, 未加 Sb 时铸态 1 号合金的显微组织由基体(镁的固溶体 $\alpha(Mg)$) 和沿晶界分布的颗粒相组成(图 1(a)), 根据

① 江苏省科委科技发展计划资助项目 BJ97020 收稿日期: 1998-10-12; 修回日期: 1998-12-13
袁广银(1970-), 男, 博士研究生

Mg-Al-Zn 三元相图^[8]，这些颗粒相应是 $Mg_{17}Al_{12}$ 。加入 Sb 后，合金的铸态组织发生了一些变化，原来合金凝固时形成的铸态树枝晶变得更细小、弥散，同时生成了一些细小、均匀分布的棒条状共晶体，如图 1(b) 所示。在淬火前的固溶处理(420 °C, 12 h)过程中， $Mg_{17}Al_{12}$ 相逐渐熔入基体，因此 1 号合金的淬火组织是单一的过饱和固溶体^[9]，但在随后时效(200 °C, 8 h)的过程中， $Mg_{17}Al_{12}$ 相从固溶体析出形成细小弥散的次生相。加入 Sb 后，合金中除了具有上述 $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒相外，还出现许多含 Sb 的颗粒相，分布在晶内和晶界(见图 2)，而且随 Sb 含量的增加，上述短条状的析出相的量增多且尺寸变粗。EDX 能谱分析结果显示，1 号试样的颗粒相只有一种成分 Mg-43Al，此即文献[9]中所指的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，而 3 号试样中除含有 $Mg_{17}Al_{12}$ 相外，还有一种含 Sb 的颗粒，成分为 Mg-37Sb，根据相图以及颗粒相的组成分析，可以推测该颗粒相即为具有六方结构的 Mg_3Sb_2 ^[10]。

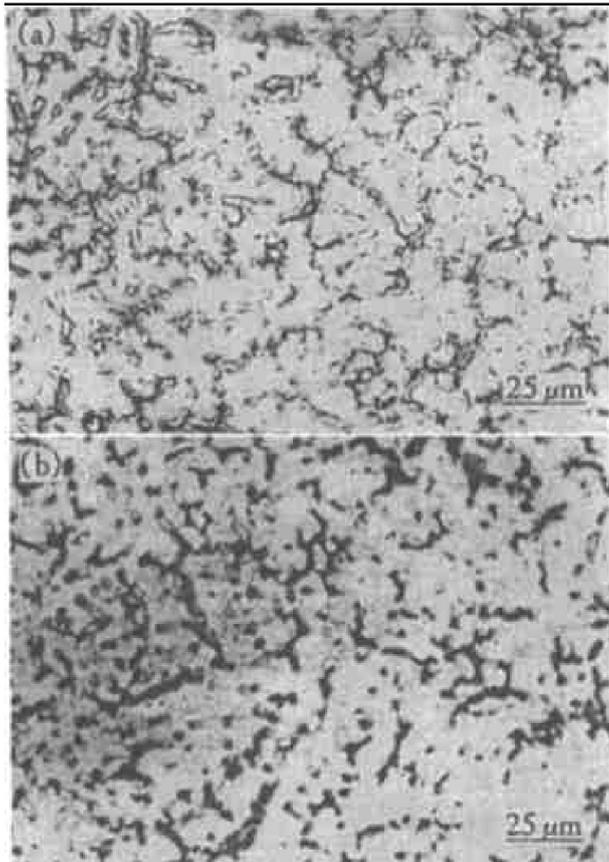


图 1 合金的铸态组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast alloys

(a) —Alloy No. 1; (b) —Alloy No. 3

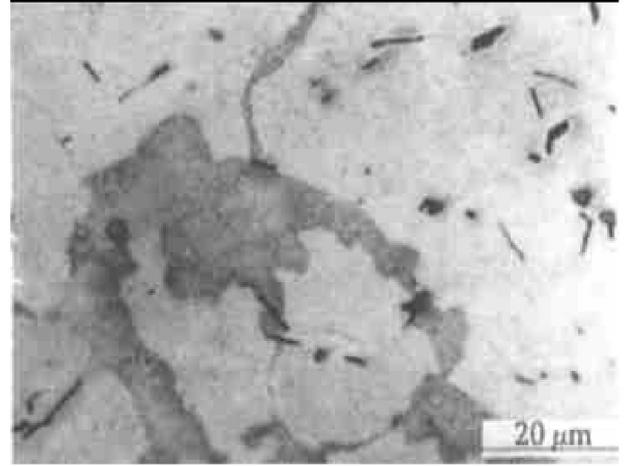


图 2 3 号试样经时效处理(T₆态)后的显微组织

Fig. 2 Microstructure of aged alloy No. 3

2.2 合金的力学性能

表 1 中列出了各种合金试样的室温和高温(150 °C)的拉伸力学性能。根据表中的室温屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和延伸率 δ 与合金元素 Sb 含量可以绘制出如图 3 所示曲线。从图中可见，当 Sb 含量从 0 上升到 0.35% 时，合金的屈服强度显著提高，其塑性虽有下降，但幅度很小。当 Sb 含量超过 0.7% 后，屈服强度不再上升，而塑性下降趋势加大。

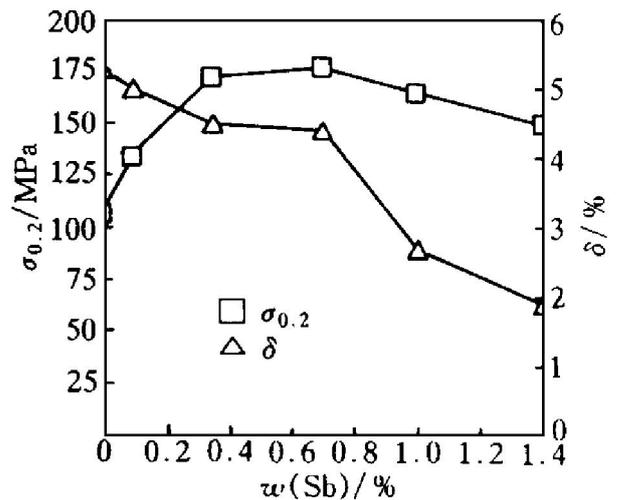


图 3 Sb 对 AZ91 基合金室温屈服强度和延伸率的影响

Fig. 3 Effect of Sb content on tensile property and elongation of AZ91 alloy at room temperature

Sb 对合金的强化作用并不因为温度的升高而消失，图 4 为 Sb 含量的变化对合金 150 °C 温度下拉伸屈服强度和延伸率的影响。

表1 合金的成分及拉伸和抗蠕变性能

Table 1 Compositions, tensile properties and creep resistance of alloys investigated

Alloy code	Alloy compositions / %	RT tension			150 °C tension			Creep(150 °C, 70 MPa)	
		σ_b /	$\sigma_{0.2}$ /	δ /	σ_b /	$\sigma_{0.2}$ /	δ /	Life	δ
		MPa	MPa	%	MPa	MPa	%	/h	/%
1	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn	222	106	5.3	180	99	35.0	267	27.0
2	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn-0.15Sb	208	134	3.3	163	121	34.3	—	—
3	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn-0.35Sb	264	172	4.5	165	138	34.0	589	16.4
4	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn-0.7Sb	257	177	4.4	165	135	26.8	—	—
5	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn-1.0Sb	244	165	2.7	163	133	18.9	—	—
6	Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn-1.4Sb	185	150	1.9	152	120	11.7	—	—

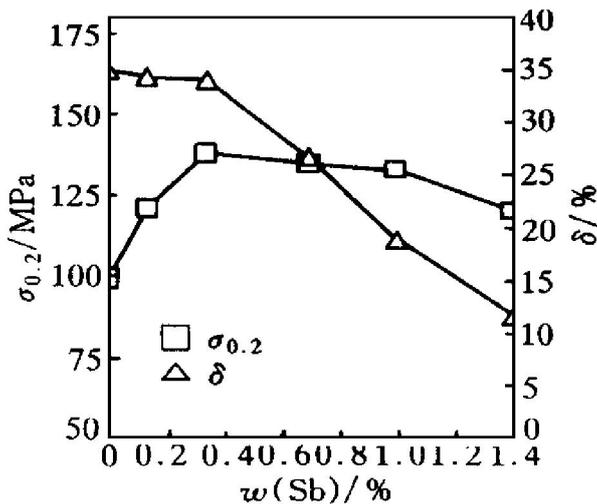


图4 Sb对AZ91基合金150 °C时的屈服强度和延伸率的影响

Fig. 4 Effect of Sb content on tensile property and elongation of AZ91 alloy at 150 °C

图中曲线表明 Sb 含量从 0 上升到 0.35% 时,屈服强度得到明显的提高,提高幅度近 40%。在高温短时拉伸实验的基础上,实验中选择合金 1 和合金 3 进行了 150 °C 和 70 MPa 条件下的蠕变实验,结果如图 5 所示。对于不含 Sb 的 1 号合金,它的蠕变(持久)寿命只有 267 h,而加有 0.35% Sb 的 3 号合金其蠕变寿命则提高到 589 h,比 1 号合金寿命提高了 121%。此外, Sb 的加入在提高合金蠕变寿命的同时还大大降低了合金的稳态蠕变速率,合金 1 的稳态蠕变速率为 $1.4 \times 10^{-5} \% \cdot s^{-1}$,而合金 3 的稳态蠕变速率则降为 $2.7 \times 10^{-6} \% \cdot s^{-1}$ 。可见加入适量的 Sb 能使镁合金 AZ91 的抗蠕变性能得到大幅度的改善。

2.3 断口形貌分析

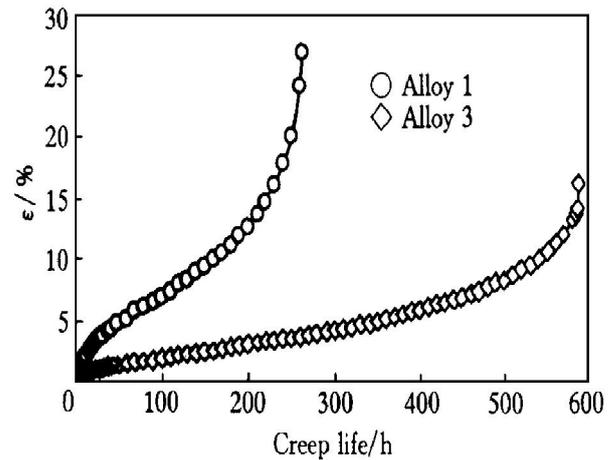


图5 合金的蠕变曲线

Fig. 5 Creep rupture curves of alloy No. 1 and alloy No. 3

对拉伸试样断口形貌的 SEM 观察表明, 1 ~ 3 号合金室温拉伸断口形貌均为由解理台阶和塑坑(韧窝)组成的混合型断口(以解理断裂为主,见图 6(a), (b)),但随着 Sb 加入量的增加,合金的断裂方式发生了变化,5 号和 6 号合金断口变为以解理、塑坑和沿晶组成的混合断口,且 6 号合金断口中还出现了沿晶的二次裂纹(图 6(c))。图 7 是 3 号和 6 号试样拉伸断口附近的显微组织。由图 7 可见,3 号试样基本是穿晶断裂,而 6 号试样则出现了沿晶界断裂的特征,这和扫描断口反映的规律是一致的。此外,从断口扫描组织上还发现,随着含 Sb 量的增加,塑坑底部含 Sb 的颗粒相明显聚集变大,3 号试样中的颗粒尺寸只有 1~2 μm,而 6 号试样中的颗粒尺寸则增至 10 μm 左右。可见,合金元素 Sb 的加入量并不是越多越好,而应限制在某一范围之内。

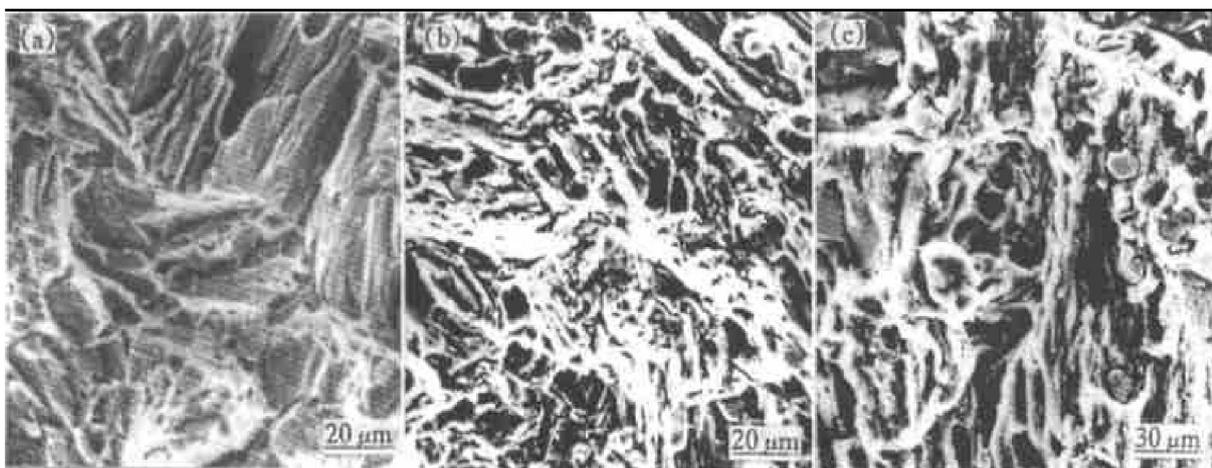


图6 合金室温拉伸试样的扫描断口

Fig. 6 SEM images of fracture surface in alloys tensioned at room temperature

(a) —Alloy No. 1; (b) —Alloy No. 3; (c) —Alloy No. 6

3 讨论

3.1 金相组织

往 Mg-9Al-0.8Zn 合金中加入适量的 Sb 后, 铸态组织得到一定程度的改善, 这主要是由于 Sb 与 Mg 形成的金属间化合物 Mg_3Sb_2 熔点较高 ($t_m = 1228\text{ }^\circ\text{C}$), 合金凝固时该相首先结晶析出, 随着温度的降低, 这些弥散分布的颗粒相一部分可能成为 $\alpha(\text{Mg})$ 相非均质形核的核心, 另一部分可能聚集在初生 $\alpha(\text{Mg})$ 相前沿, 从而阻碍其枝晶组织的进一步长大。由于基体组织得以细化, 使得随后沿晶界析出的离异共晶相 $Mg_{17}Al_{12}$ 分布也更趋弥散, 显然这对于提高合金的力学性能是有益的^[7]。

3.2 强化机制

在工业镁合金中, 以 Mg-9Al-0.8Zn 为基的 AZ91 合金是应用最广泛的一种铸造镁合金。这种合金的主要优点是室温强度高, 铸造工艺性能好, 成本低, 但是这种合金的不足之处是服役温度不能过高, 当使用温度超过 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其强度就明显下降。和其它金属材料一样, 镁合金的耐热性能除和基体的抗软化能力有关外, 组织中的第二相在高温下的稳定性也十分重要。稳定而弥散分布的第二相, 将减少高温晶界滑移以及基体的位错运动, 从而保证较好的热强性。

Mg-Al 基合金通过时效处理后形成沉淀

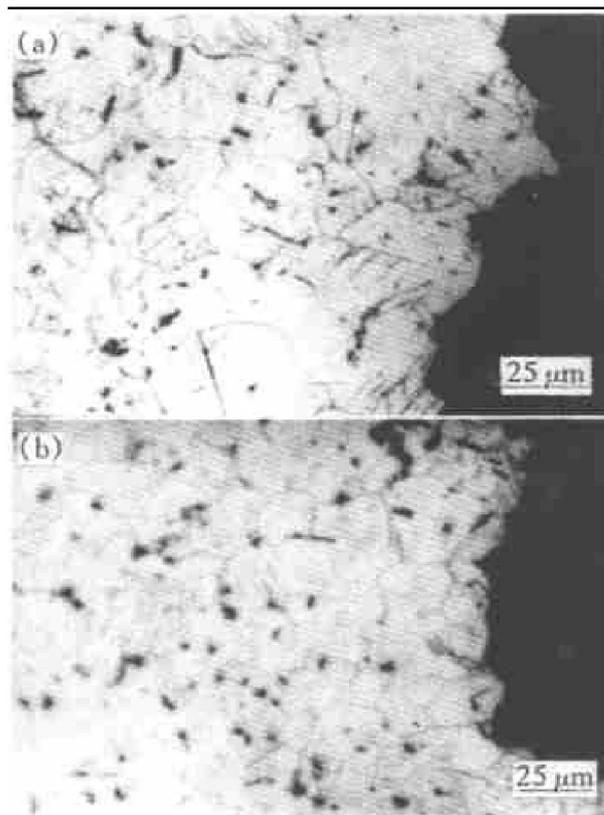


图7 3号、6号试样室温拉伸断口附近的显微组织

Fig. 7 Microstructures in vicinity of tensioned fracture surface

(a) —Alloy No. 3; (b) —Alloy No. 6

相 $Mg_{17}Al_{12}$, 通过它的沉淀强化作用而达到提高力学性能的目的^[7]。但是这种强化作用只能保持在较低的温度范围内 ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), 在高温下, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的热稳定性较低, 它的熔点只有 $437\text{ }^\circ\text{C}$, 在从室温加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的硬度便减小 $50\% \sim 60\%$ ^[9], 从而失去强化作用。由于 Sb 在镁中的溶解度极低, 因而 Sb

的强化作用主要是通过形成第二相颗粒 (Mg_3Sb_2) 实现的。这种在凝固过程中产生的弥散相由于具有很高的熔点 ($t_m = 1228\text{ }^\circ\text{C}$), 而且它在基体中的溶解度极低, 所以具有较高的热力学稳定性。它对基体的强化作用可以保持到较高的温度, 从而有效地改善合金的高温力学性能。这样, 含 Sb 的 AZ91 镁合金中, 弥散相 (Mg_3Sb_2) 和沉淀相 ($Mg_{17}Al_{12}$) 分布于基体上, 在室温下变形时, 由于弥散相和沉淀析出相都成为滑移 (位错运动) 的障碍, 从而强化了合金。当温度升高时, 可溶解的沉淀相将发生粗化、软化而逐渐失去强化效果, 而热力学较稳定的弥散体仍然阻止滑移 (位错的运动), 进而提高了合金的高温强度。

至于 Sb 含量超过一定程度后, 合金的综合力学性能反而下降 (表 1), 主要是由于 Sb 加入过多时, 形成的颗粒相会聚集长大 (图 6 (c))。根据文献 [11], 第二相质点脱离基体界面的力学条件为

$$\sigma \propto d^{-1}$$

式中 σ —第二相质点于界面脱离所需拉应力;
 d —第二相质点直径。

可见, 较大的颗粒相将使 σ 降低, 这意味着晶界上的颗粒相易脱离基体, 形成微孔, 产生裂纹。另外, 尺寸较大的颗粒相产生的应力集中也较大, 受载时处于晶界处的大尺寸颗粒相由于应力集中最终形成的晶间裂纹也较大。由于上述两方面的原因, 使得合金晶内强度和晶界强度都受到不同程度的弱化, 从而导致了合金综合力学性能的下降。因此合金元素 Sb 的加入量应有一个限度, 本文获得的最佳加入量为 0.5% 左右。

由于 Sb 加入量少, 而且 Sb 本身价格不高, 因此并没有明显增加镁合金的成本, 从而显示出 Sb 合金化在改善镁合金高温力学性能方面具有很好的应用前景。

4 结论

(1) Mg-Al 合金中加入适量的合金元素 Sb 能有效地改善铸态组织, 并在显微组织中形成弥散分布的具有六方 $D5_2$ 结构的 Mg_3Sb_2 颗粒相。

(2) Mg-9Al-0.8Zn 合金中, 加入适量的 Sb 提高了合金的室温和高温强度, 尤其是抗高温蠕变性能得到了大幅度的提高。但是合金的含 Sb 量应限制在 0.5% 左右, 超过这一范围颗粒相会聚集变大, 从而恶化合金的力学性能。

(3) Mg_3Sb_2 颗粒相热稳定性好, 弥散分布在合金中主要起到弥散强化的作用, 弥补了 Mg-Al 合金中强化相 $Mg_{17}Al_{12}$ 的不足。

REFERENCES

- 1 Lesuer D R and Kipouros G T. JOM, 1995, 7: 17.
- 2 Humble P. Materials Forum, 1997, 21: 45.
- 3 Zhang Xiaonong (张小农), Zhang Di (张 荻) and Wu Renjie (吴人洁). The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8 (Suppl. 1): 150.
- 4 Robert E B. Light Metal Age, 1996, 54: 50.
- 5 Polmear I J. Mater Sci & Tech, 1994, 10: 1.
- 6 Zhao Zhiyuan (赵志远). Materials Engineering (材料工程), 1993, 12: 31~ 34.
- 7 Keisuke Ishikawa, Yasuo Kobayashi, Toshiaki Karako *et al.* J Japan Inst Metals, 1997, 61(10): 1032.
- 8 Roberts C S. Magnesium and its Alloys. John Wiley and Sons Inc, 1960: 71.
- 9 Yuan Guangyin (袁广银), Sun Yangshan (孙扬善) and Zhang Weimin (张为民). Foundry (铸造), 1998, 5: 5.
- 10 Nayeb-Hashemi A A and Clark J B. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys. ASM, Metals Park, 1988: 163.
- 11 Maziasy J and Mckamey C G. Mater Sci & Eng, 1992, A152: 322.

Effect of antimony on microstructure and mechanical properties of Mg-9Al based alloy

Yuan Guangyin, Sun Yangshan, Wang Zhen

*Department of Materials Science and Engineering, Southeast University,
Nanjing 210096, P. R. China*

Abstract: The effect of antimony additions on the microstructure and the mechanical properties of Mg-9Al-0.8Zn (AZ91) based alloys was studied. The results indicate that the microstructure is modified and the tensile strength of AZ91 based alloy at both ambient and elevated temperature is increased, especially the creep rupture resistance at high temperature is significantly improved by adding small amount of antimony. Although the antimony addition results in decrease of ductility, the reduction is slight. Therefore, the antimony element is a new promising low price metal to expand magnesium alloys to high temperature applications.

Key words: magnesium alloy; Sb; mechanical property

(编辑 黄劲松)