

凝固速率对压铸态 AZ91-1.5Si-0.4Ca 镁合金组织和性能的影响

游国强^{1,2}, 明 玥¹, 闫 鹏¹, 马小黎¹, 童帮华³

(1. 重庆大学, 重庆 400044)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

(3. 南充兆庆机械制造有限公司, 四川 南充 637800)

摘 要: 以 AZ91-1.5Si-0.4Ca 为对象 (以 AZ91 为参照), 通过设计并压铸成型 4 种厚度的板状试样获得了 4 个凝固速率。首先对各壁厚试样的凝固速率进行了数值模拟, 并对 2 种合金试样的显微组织、室温和 180 °C 拉伸性能、拉伸断口形貌进行了对比研究。结果表明: AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的 Si 与 Mg 生成 Mg_2Si , Ca 主要以固溶的形式存在; Si 和 Ca 有一定的晶粒细化效用。随着凝固速率增加, AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的 Mg_2Si 相由粗大的多边形及汉字状向细小的多边形颗粒及短棒转变。随着凝固速率增加, 2 种合金试样的室温和 180 °C 力学性能提高, AZ91-1.5Si-0.4Ca 室温和 180 °C 强度受凝固速率影响大于 AZ91, 伸长率受凝固速率影响则小于 AZ91。当壁厚小于 2.5 mm 时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 强度高于 AZ91; 当壁厚小于 3 mm 时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温强度高于 AZ91。

关键词: AZ91-1.5Si-0.4Ca; 凝固速率; 压铸; 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: 1002-185X(2018)08-2392-12

镁合金是目前工业应用中最轻的商用金属结构材料, 具有比强度高、阻尼减振性和铸造工艺性好等特点, 在航空航天、交通工具等领域有很好的应用前景。压铸件是镁合金当前最主要的应用形式, AZ 和 AM 系列含 Al 合金则是目前广泛应用的高性价比铸造镁合金, 但当温度超过 100 °C 时, 强度急剧下降, 难以在中高温条件下的运用。现有研究普遍认为这是由于 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 高温软化引起的^[1]。

为了获得兼顾铸造工艺性能和中高温力学性能的低成本压铸耐热镁合金, 学术界开展了大量的研究工作。目前, 主要的思路是在 AZ 和 AM 系列铸造合金的基础上添加 Si、Ca、RE、Sr 等合金元素, 与 Al 或 Mg 生成高熔点强化相^[2-6]。其中, Si 元素的成本最低, 经济性优势尤为突出^[7-9]。研究表明, 向镁合金中加入少量的 Si, 可形成 Mg_2Si 相, 具有高熔点 (1085 °C)、高硬度 (HV) (4600 MPa)、低密度 (1.93 g/cm³)、低热膨胀系数 (7.5×10⁻⁶ K⁻¹) 和高弹性模量 (120 GPa) 等特点^[10], 符合中高温力学性能强化的需求; 然而, 在凝固速率较低的情况下, Mg_2Si 相往往以粗大的多边形初生相和粗大汉字状共晶相形式存在, 严重恶化力

学性能; 当凝固速率较高时, Mg_2Si 相有向细小颗粒状转变的趋势^[11]。为了获得良好形貌的 Mg_2Si 相, 目前主要有 2 种思路: 一是加入 Ca、P、Sb 等元素, 以改善 Mg_2Si 形貌作用^[12,13], 其中 Ca 元素效果相对较好、成本低, 受到研究者青睐^[14-17]; 二是通过工艺控制使铸件获得高的凝固速率, 细化 Mg_2Si 相, 但究竟多大的凝固速率才有效果? 尤其在加入 Ca 等 Mg_2Si 形貌改善元素后, 凝固速率对 Mg_2Si 相形貌及合金的力学性能影响规律如何? 目前鲜有相关的文献报道, 急需进行深入研究。

在上述背景下, 本研究以 AZ91-1.5Si-0.4Ca 镁合金为对象, AZ91 为参照, 熔炼后压铸成型; 通过设计不同厚度的板状压铸试样、获得不同的凝固速率, 然后对其显微组织、室温及 180 °C 拉伸性能、拉伸断口形貌进行对比研究, 以探讨凝固速率对压铸 AZ91-1.5Si-0.4Ca 合金组织和性能的影响, 为通过控制压铸件壁厚及凝固速率来调控含 Si、Ca 镁合金组织和性能提供理论支撑。

1 实 验

用纯镁、铝和锌, 镁-锰合金、铝-硅合金和镁-钙

收稿日期: 2017-08-10

基金项目: 重庆大学大型仪器设备开放基金 (201512150010)

作者简介: 游国强, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65112626, E-mail: ygq@cqu.edu.cn

合金按 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的成分配料，熔炼后用力劲 DCC630 压铸机压铸成型，压铸试样如图 1a 所示，工艺参数如表 1 所示；用纯镁、铝和锌，镁-锰合金按 AZ91 的成分配料，熔炼后在同样的设备及工艺参数下压铸成型作为参照试样；用 XRF（荧光光谱仪）对合金做化学成分分析，结果如表 2 所示，各主要合金元素的实际含量稍有波动，但在可接受范围。

压铸试样中有一个阶梯状板，由 4 块长宽相同、厚度不同的小板组成（长 100 mm，宽 75 mm，厚度分别为：1.5、3.0、4.5 和 6.0 mm，如图 1b 所示），为本文研究对象。

在 2 种合金各壁厚试样几何中心部分别截取试样，经打磨、抛光，并用苦味酸溶液腐蚀后，制备成金相试样，然后用 OM、XRD（试样断面尺寸分别为 1.5 mm×10 mm，3.0 mm×10 mm，4.5 mm×10 mm，

6.0 mm×10 mm）、SEM 和 EDS（面扫）观察分析其微观组织特征。

在 2 种合金各壁厚试样的几何中心部分，用线切割分别加工出拉伸试样，进行室温及 180 ℃拉伸试验，拉伸试样尺寸及拉伸试验规范均遵循国家标准（GB/T 228-2002，GB/T 4338-2006），其规格尺寸如图 2 所示；拉伸试验后，用 SEM 观察断口形貌。

为了后续讨论凝固速率对试样组织性能影响的需要，用铸造仿真软件 anycasting2.4 对压铸试样的压铸成型过程进行数值模拟，以获得阶梯状板上各厚度小板的凝固速率。

2 结果与讨论

2.1 数值模拟结果

数值模拟获得的凝固速率如图 3 所示。图 3a 为充型结束后 3 s 时整个铸件的凝固速率情况，由图可知不同壁厚小板的凝固速率有较大差异；取各厚度小板的几何中心点作为标记点（如图 3a 所示），这些点自充型结束至 400 ℃区间的温度和凝固速率变化曲线，如图 3b 和图 3c 所示。图 3b 中 A 段对应的是铸件的处于液相的阶段，该段的初始冷却速率（温降速率）相对较大，并且随壁厚增加而降低。B 段对应的是液

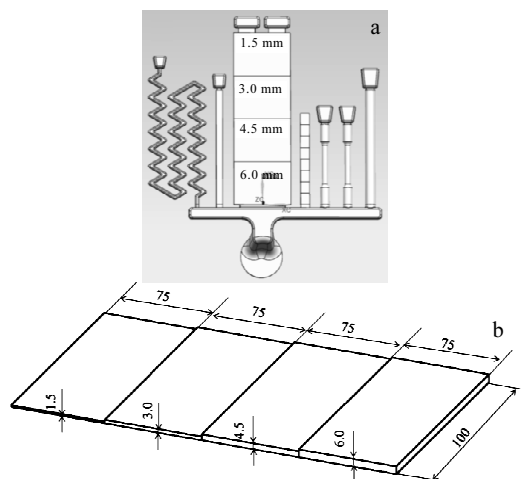


图 1 压铸试样示意图

Fig.1 Schematic diagrams of die-casting specimen: (a) 3D figure of die-casting specimen and (b) 3D figure and dimensions of the ladder-shaped plates (the research object of this paper)

表 1 压铸工艺参数

Table 1 Parameters of die casting

Pouring temperature/℃	Mold temperature/℃	Slow shot velocity/m·s ⁻¹
685	150	0.2

表 2 压铸镁合金试样主要合金元素成分（XRF 实测值）

Table 2 Chemical composition of the die-casting alloys (XRF result) (ω/%)

Magnesium alloys	Al	Zn	Mn	Si	Ca	Mg
AZ91	9.21	0.83	0.30	0.09	-	Bal.
AZ91-1.5Si-0.4Ca	9.33	0.67	0.28	1.55	0.39	Bal.

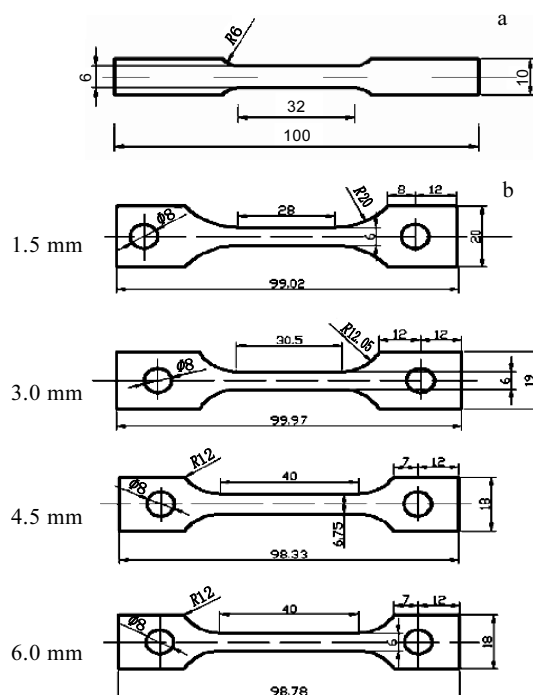


图 2 拉伸试样尺寸

Fig.2 Dimensions of tensile samples (national standard references): (a) tensile sample at room temperature (GB/T 228-2002); (b) tensile samples with different section thickness at 180 ℃ (GB/T 4338-2006)

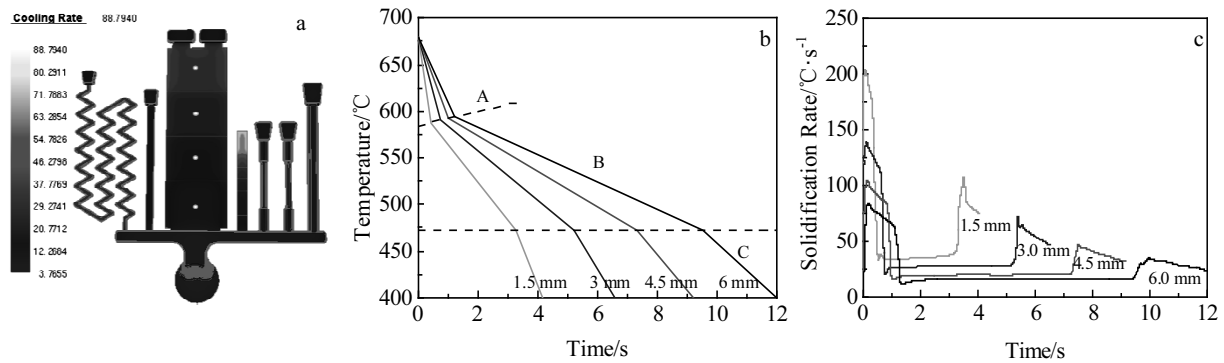


图 3 压铸试样凝固速率分布及各标识点的时间-温度曲线及时间-凝固速率曲线

Fig.3 Solidification rate of the whole die-casting specimen (a), temperature vs time curves (b), and solidification rate vs time curves of the marked points (c)

相中出现固相至凝固完成的阶段, 该阶段冷却速率比 A 段明显减小, 且接近常数, 这是由于有凝固潜热释放的缘故, 该阶段冷却速率同样随壁厚增加呈降低的趋势; 另外, 随着壁厚减小 (凝固速率增加), B 段起点温度呈降低趋势, 也即金属液的液相线温度降低。C 段为凝固完成后、固相冷却阶段, 由于没有凝固潜热释放, 冷却速率有所增加, 该阶段不在本研究的关注范围之内。

总之, 每一个壁厚对应一条凝固速率曲线, 为了撰写及讨论方便, 用壁厚参数来替代和其对应的凝固速率。

2.2 显微组织

图 4、图 5 分别为不同壁厚的压铸态 AZ91 及

AZ91-1.5Si-0.4Ca 镁合金光学显微组织。由图可知, 当板厚为 1.5 mm 时, 晶粒更接近于等轴晶, 其余厚度则均为树枝晶, 且 2 种合金的晶粒尺寸均随着壁厚的增加 (凝固速率降低) 而增大, 但增大的趋势随壁厚的递增 (凝固速率递减) 逐渐减弱, 这应该是凝固速率随壁厚增加而减小所导致的, 即高的凝固速率使镁液获得更大的过冷度, 促进晶粒形核, 使晶粒在来不及充分长大, 成为尺寸更小的近等轴晶, 但厚度为 3.0、4.5 和 6.0 mm 时, 其凝固速率的差异逐渐减小, 因此晶粒尺寸的差异也逐渐减小; 同时, 当厚度相同时, 相较 AZ91 镁合金而言, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的晶粒稍显更细, 这应该与加入了 Si 和 Ca 有关。

更进一步, 2 种合金的相同之处是都含有浅色

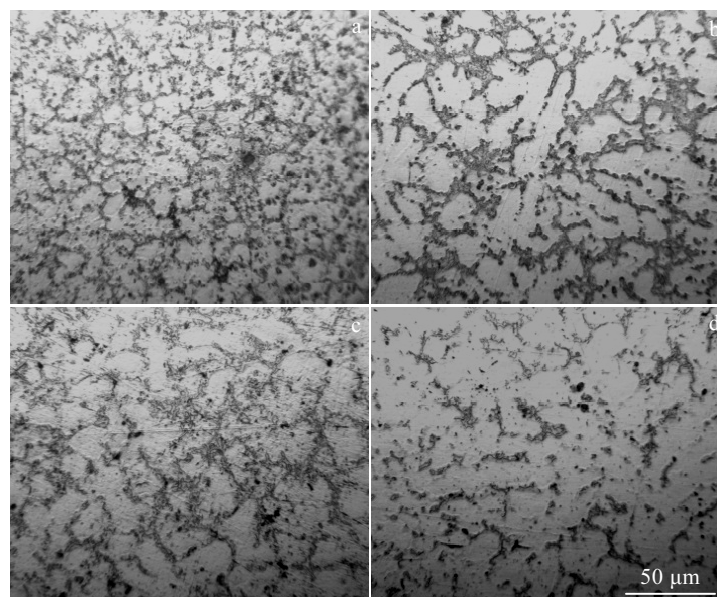


图 4 不同壁厚的 AZ91 显微组织

Fig.4 Microstructures of AZ91 with different section thickness: (a) 1.5 mm, (b) 3 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6 mm

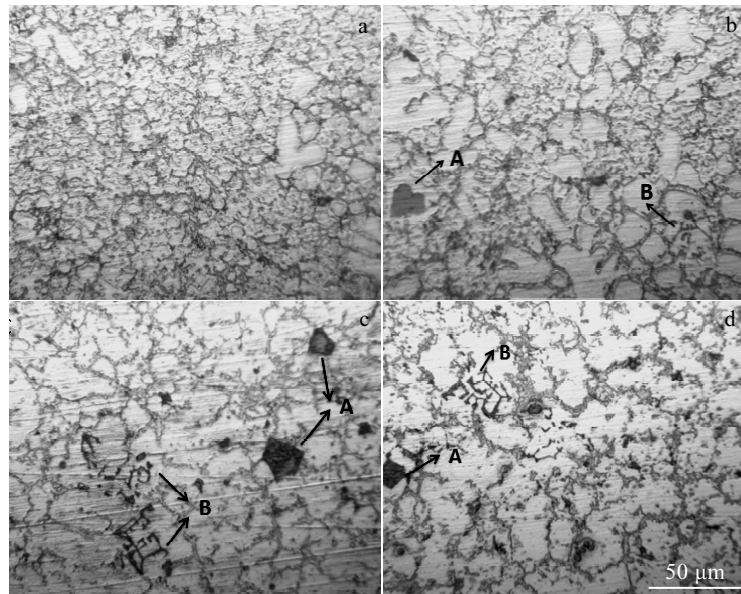


图 5 不同壁厚的 AZ91-1.5Si-0.4Ca 显微组织

Fig.5 Microstructures of AZ91-1.5Si-0.4Ca with different section thickness: (a) 1.5 mm, (b) 3 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6 mm

α -Mg 基体相和成近网状形态分布于晶界的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相，不同之处在于：AZ91-1.5Si-0.4Ca 中出现了另外一个相，厚度为 1.5 mm 时，该相的光学显微特征主要为细小的颗粒或者短棒状；厚度为 3.0 mm 时，该相主要为多边形（如图 5 箭头所指 A），短棒状的形貌变得更加复杂；厚度增加至 4.5 和 6.0 mm 时，除了多边形外，还出现了复杂汉字形（如图 5 箭头所指 B），根据已有文献推测^[12,13,18-20]，该相应为 Mg_2Si 。

图 6 为 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 XRD 分析结果，由图可知：AZ91 中仅含有 α -Mg 相和 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相，而后者除了这两个相以外，还出现了 Mg_2Si 相，但并未发现含 Ca 相。由此可知，在 AZ91-1.5Si-0.4Ca 中，Si 与 Mg 生成了 Mg_2Si 相，Ca 未形成化合物相，应该主要以固溶形式存在。因此基本可以推断，AZ91-1.5Si-0.4Ca 的多边形和汉字形状相应为 Mg_2Si 。

为了进一步研究 AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的多边形及汉字形状相，对其不同壁厚（即不同凝固速率）的压铸试样进行了 SEM 观察和 EDS 元素面扫分析，结果如图 7~图 10 所示。

由图可知，各厚度试样 SEM 下的短棒状区、多边形区、汉字形区（在图 7~图 10 中以黄色线圈出）均与 EDS 面扫描结果中的 Si 元素密集区（在图 7~图 10 中以蓝色线圈出）相对应，因此，结合前文的结果，可以肯定 AZ91-1.5Si-0.4Ca 压铸镁合金的多边形及汉字状相确为 Mg_2Si 相；同时，Si 元素在其他区域仍有

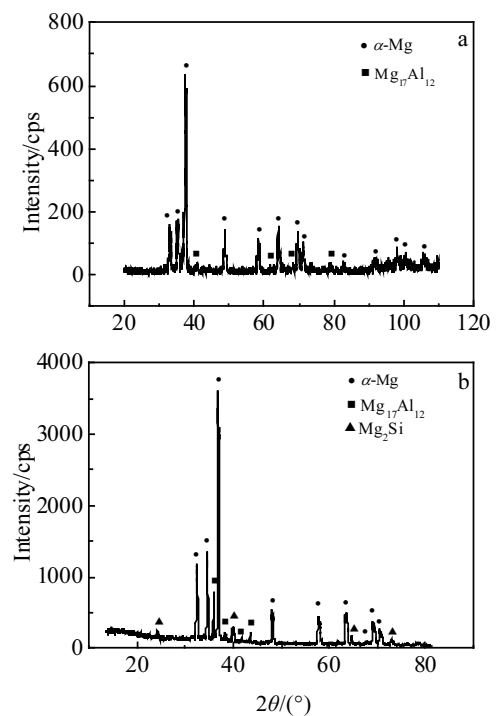


图 6 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of AZ91 (a) and AZ91-1.5Si-0.4Ca (b)

少量均匀分布，表明可能还有极少部分 Si 以固溶形式存在。另外，由 SEM 图可以清晰地看到，随着壁厚增加，凝固速率降低， Mg_2Si 相由 5 μm 左右大小的颗粒及短棒形态逐渐演变成粗大多边形和汉字状形态，并

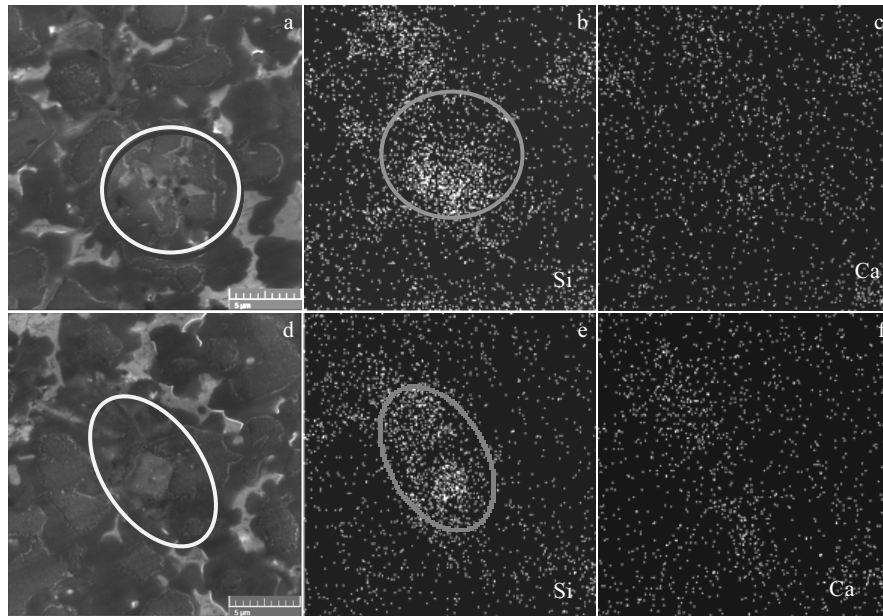


图 7 1.5 mm 厚试样中含 Si 密集区的 SEM 照片和 EDS 元素面扫描结果

Fig.7 SEM images (a, d) and EDS results of specimen with section thickness of 1.5 mm: (b, e) distribution of Si and (c, f) distribution of Ca

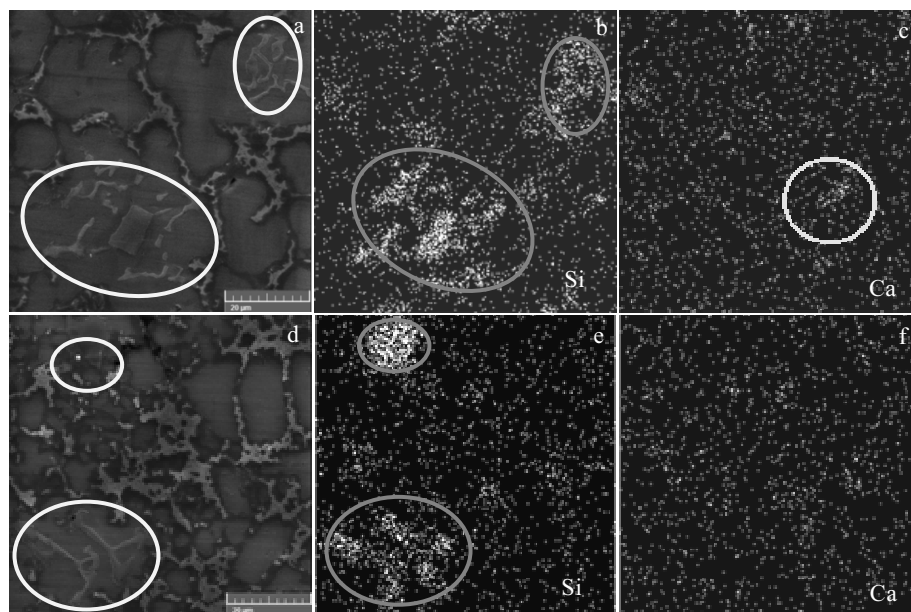


图 8 3.0 mm 厚试样中含 Si 密集区的 SEM 照片和 EDS 元素面扫结果

Fig.8 SEM images (a, d) and EDS results of specimen with section thickness of 3.0 mm: (b, e) distribution of Si and (c, f) distribution of Ca

且随着厚度增加，汉字状越发达。

Ca 元素在整个区域中基本是均匀分布的，表明加入的少量 Ca 应该主要以固溶形式存在；但在壁厚 4.5 和 6.0 mm 试样中，Ca 有少量的聚集现象，表明在凝固速率相对较低的情况下，可能有微量的含 Ca 相生

成，但含量太低，未被 XRD 检测到。

2.3 拉伸试验结果与分析

图 11 为 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温力学性能对比。结果表明：随着压铸壁厚的减小，凝固速率增加，2 种合金的室温力学性能（抗拉强度、屈服强

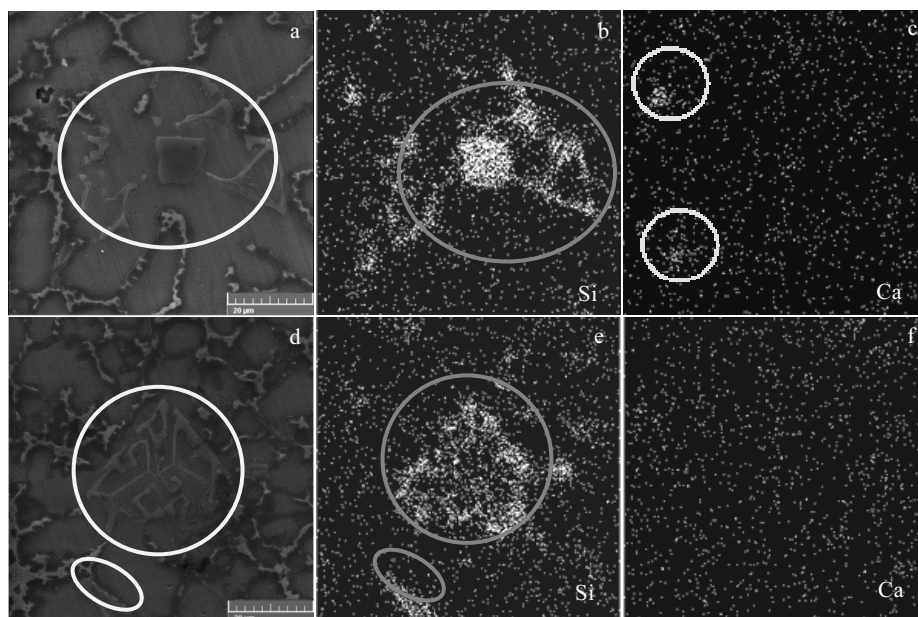


图 9 4.5 mm 厚试样中含 Si 密集区的 SEM 照片和 EDS 元素面扫结果

Fig.9 SEM images (a, d) and EDS results of specimen with section thickness of 4.5 mm: (b, e) distribution of Si and (c, f) distribution of Ca

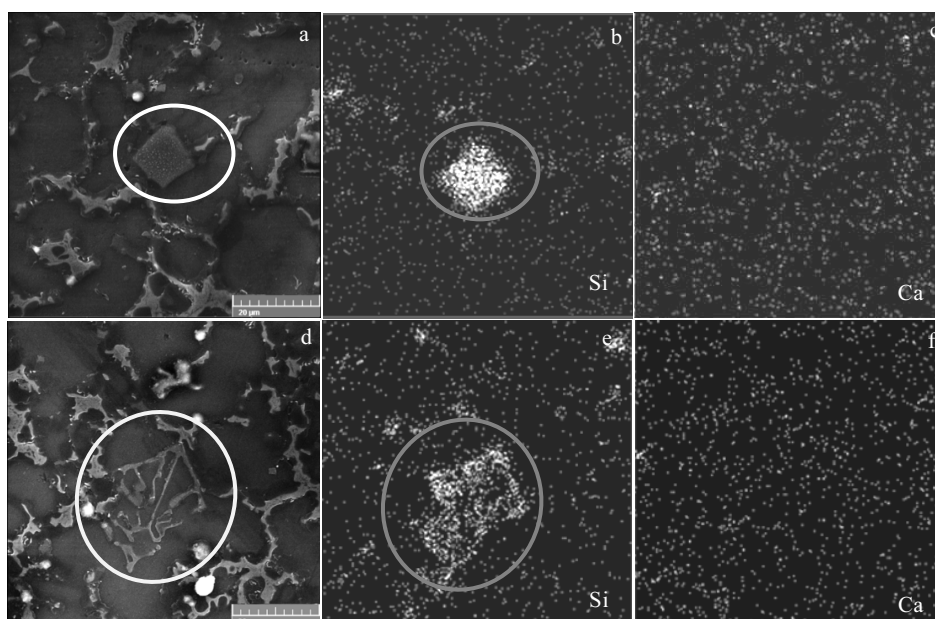


图 10 6.0 mm 厚试样中含 Si 密集区的 SEM 照片和 EDS 元素面扫结果

Fig.10 SEM images (a, d) and EDS results of specimen with section thickness of 6.0 mm: (b, e) distribution of Si and (c, f) distribution of Ca

度和伸长率)均有不同程度提高。AZ91-1.5Si-0.4Ca 的抗拉强度和屈服强度受壁厚(即凝固速率)的影响大于 AZ91,但伸长率受壁厚(即凝固速率)影响则更小。当壁厚为 3.0、4.5 和 6.0 mm 时,凝固速率相对较低, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的抗拉强度均小于 AZ91、屈服

强度与 AZ91 相差不大;当壁厚约小于 2.5 mm(2 条曲线交点的横坐标)时,凝固速率相对较高, AZ91-1.5Si-0.4Ca 抗拉强度和屈服强度开始高于 AZ91;当壁厚为 1.5 mm 时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的抗拉强度和屈服强度达到最大值,比 AZ91 分别高出 17.5%和 21.3%。

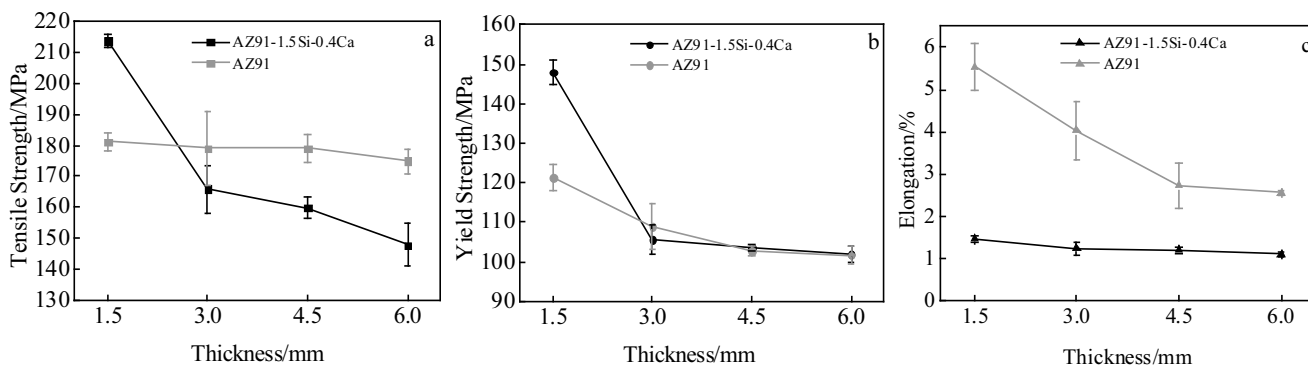


图 11 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温拉伸试验结果

Fig.11 Tensile-test results of AZ91 and AZ91-1.5Si-0.4Ca at room temperature: (a) tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation

AZ91-1.5Si-0.4Ca 伸长率受壁厚（即凝固速率）影响较小，但始终低于 AZ91，表明 Si 和 Ca 有导致其室温塑性降低的作用。

图 12 为 AZ91 压铸镁合金不同压铸壁厚下的室温拉伸断口形貌图。壁厚为 1.5 mm 时，断口以撕裂棱和微小解理台阶为主，还存在小部分较浅的韧窝；壁厚为 3 mm 时，断口以微小解理面为主，仍存在小部分

较浅韧窝；壁厚为 4.5 mm 时，断口以微小解理面为主，还存在一定的撕裂棱；当壁厚增加到 6 mm 时，断口仅呈现解理面特征。图 13 为 AZ91-1.5Si-0.4Ca 压铸镁合金不同压铸壁厚下的室温拉伸断口形貌图。如图所示，不同厚度的断口均以解理面为特征，且存在一定的撕裂棱。因此，与 AZ91 相比，AZ91-1.5Si-0.4Ca 更倾向于脆性断裂。

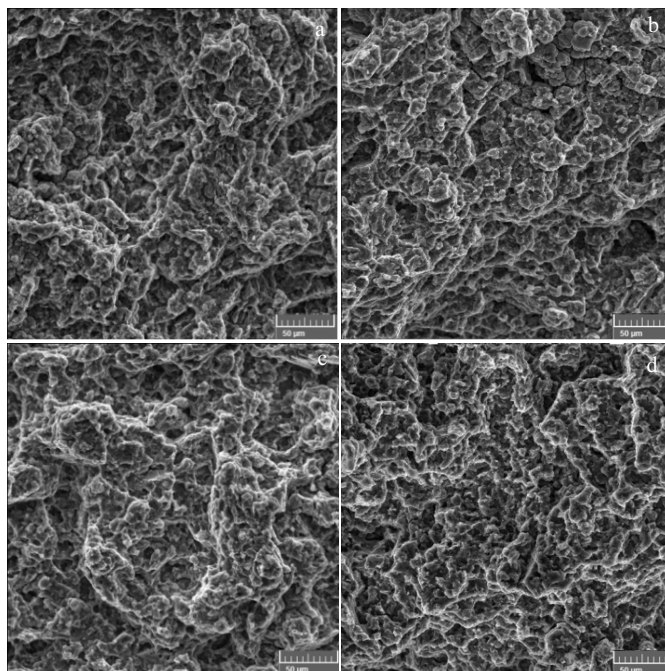


图 12 AZ91 不同壁厚室温拉伸断口 SEM 相貌

Fig.12 Tensile-fracture morphologies of AZ91 with different section thickness at room temperature:
(a) 1.5 mm, (b) 3 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6 mm

图 14 为 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 拉伸实验结果对比。由图可知，其变化趋势与室温拉伸实验结果类似。随着压铸壁厚的减小，凝固速率增加，2

种合金的 180 °C 力学性能（抗拉强度、屈服强度和伸长率）均有不同程度提高。AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 抗拉强度和屈服强度受壁厚的影响大于 AZ91，但

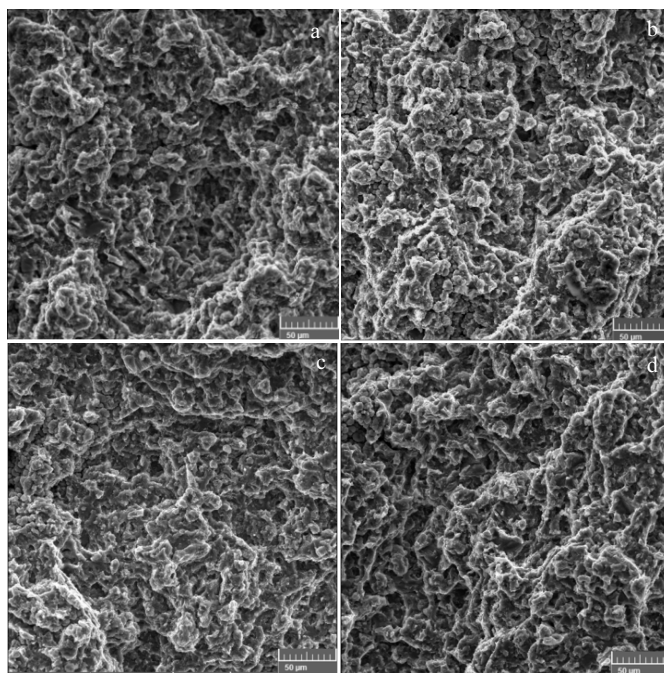


图 13 AZ91-1.5Si-0.4Ca 不同壁厚室温拉伸断口 SEM 相貌

Fig.13 Tensile-fracture morphologies of AZ91-1.5Si-0.4Ca with different section thickness at room temperature:
(a) 1.5 mm, (b) 3 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6 mm

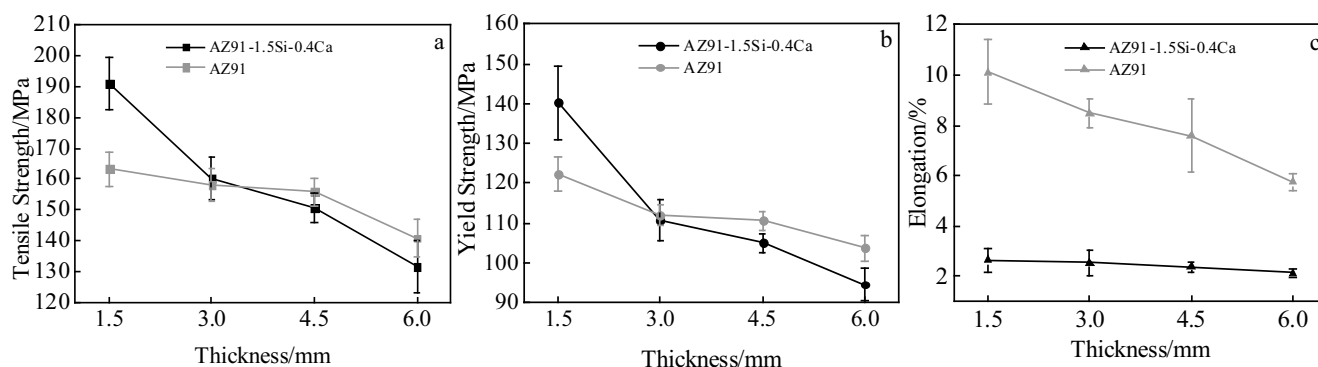


图 14 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 拉伸试验结果

Fig.14 Tensile-test results of AZ91 and AZ91-1.5Si-0.4Ca at 180 °C: (a) tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation

180 °C 伸长率受壁厚（即凝固速率）影响则更小。当壁厚为 4.5 和 6.0 mm 时，AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 抗拉强度和屈服强度均低于 AZ91；当壁厚为 3.0 mm 时，二者非常接近；当壁厚约小于 3.0 mm 时，AZ91-1.5Si-0.4Ca 180 °C 抗拉强度和屈服强度开始大于 AZ91；当厚度为 1.5 mm 时，其 180 °C 抗拉强度和屈服强度达到最大，分别比 AZ91 高出 17.1% 和 14.6%。二者的 180 °C 伸长率比室温均有所提高，但 AZ91-1.5Si-0.4Ca 180 °C 伸长率始终低于 AZ91，表明 Si 和 Ca 有导致其 180 °C 塑性降低的作用。

图 15 为 AZ91 压铸镁合金不同压铸壁厚（即不同凝固速率）下的 180 °C 拉伸断口形貌图。如图所示，不同壁厚的断口形貌均由韧窝和撕裂棱构成，并存在少部分微小解理台阶，呈现韧性断裂特征。图 16 为 AZ91-1.5Si-0.4Ca 压铸镁合金不同压铸壁厚的 180 °C 拉伸断口形貌图。如图所示，各壁厚的断口均呈现解理面特征，相比于 AZ91，AZ91-1.5Si-0.4Ca 在 180 °C 下更倾向于脆性断裂。

2.4 小结及讨论

如上所述，通过实验数据可得到如下 4 个方面的

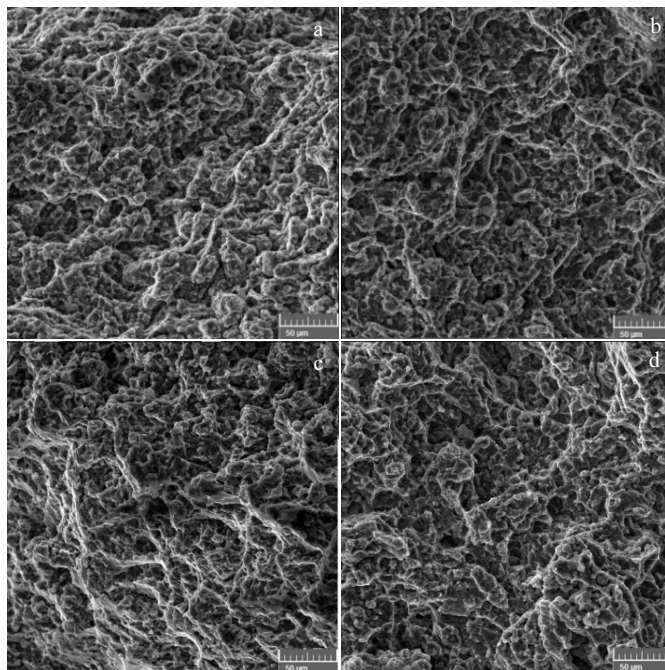


图 15 不同壁厚的 AZ91 试样 180 °C 拉伸断口 SEM 相貌

Fig.15 Tensile-fracture morphologies of AZ91 with different section thickness at 180 °C:

(a) 1.5 mm, (b) 3.0 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6.0 mm

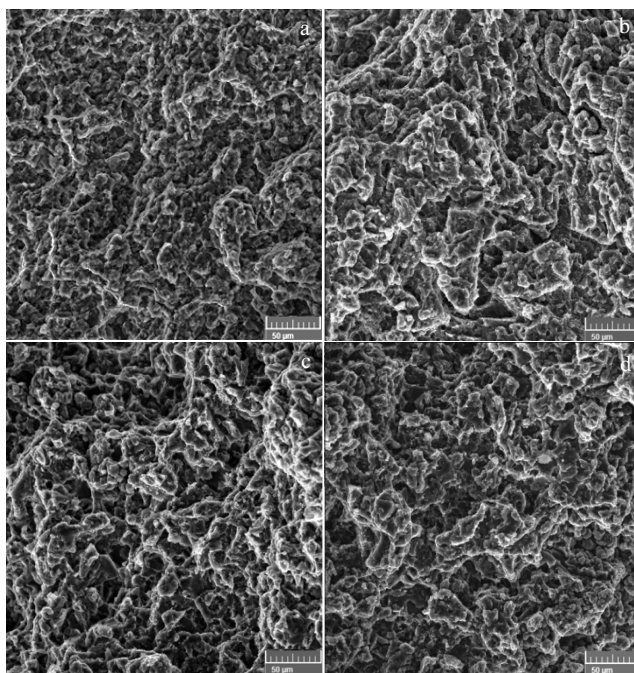


图 16 不同壁厚的 AZ91-1.5Si-0.4Ca 试样 180 °C 拉伸断口 SEM 相貌

Fig.16 Tensile-fracture morphologies of AZ91-1.5Si-0.4Ca with different section thickness at 180 °C:

(a) 1.5 mm, (b) 3.0 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 6.0 mm

结果，下文分别进行讨论。

2.4.1 Si 和 Ca 存在形式

在压铸态 AZ91-1.5Si-0.4Ca 中，Si 主要以 Mg_2Si 的形式存在，Ca 主要以固溶形式存在，但有可能生成

少量的含 Ca 化合物相。

首先,对于 Mg_2Si 的形成: Si 在 Mg 中固溶度极低(仅为 0.0030 at%^[21]/0.0034% (质量分数)),因此仅有微量 Si 以固溶形式存在,其余 Si 主要与 Mg 形成了 Mg_2Si 金属间化合物,其主要有 2 种形成方式,一种是 Mg-Mg₂Si 共晶(平衡凝固时的共晶点为 737.6 °C, Si 含量 1.16 at%/1.38% (质量分数))^[22];当 Si 含量超过共晶点含量时,还可能以先共晶初生相的形式生成。现有研究显示,在凝固速率不高时, Mg-Al 系合金中的共晶 Mg_2Si 相易于成为汉字状,先共晶的初生 Mg_2Si 相则易于成为粗大的多边形^[12]。

其次,对于 Ca 的存在形式:根据 Mg-Ca 相图^[22]可知,517 °C 时 Ca 在 Mg 中有一定的固溶度(0.44 at%/0.27% (质量分数)),在室温下固溶度极低,几乎可忽略不计。本文研究对象的含 Ca 量为 0.4%,高温下会部分溶入镁基体中,在压铸的快冷条件下,来不及析出,以过饱和固溶状态存在于镁基体中。但可能尚有少量 Ca 不能固溶于镁中,生成含 Ca 化合物,艾延龄等人^[23]认为,在含 Si 和 Ca 的镁合金,会生成 CaMgSi 相(即 MgCaSi)。根据如图 17 所示的吉布斯自由能计算结果显示,热力学上 MgCaSi 比 Mg_2Si 稳定,应该优先生成,因此有少量 MgCaSi 相生成是有可能的,只是含量太低,用 XRD 难以检测到。

2.4.2 Si 和 Ca 对晶粒尺寸的影响

在同等壁厚(即凝固速率)时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 比 AZ91 的晶粒在一定程度上更加细小,即 Si 和 Ca 表现出一定的晶粒细化作用。由已有研究可知,镁中溶质元素的 Q 值(生长限制因子)越大,在结晶前沿形成成分过冷趋势越高,晶粒细化作用越强^[24]; Ali 等^[25]计算表明, Ca 的 Q 值为 8.786, Si 的 Q 值为 9.42,理论上具有较好的溶质晶粒细化效用。

2.4.3 压铸试样壁厚(即凝固速率)对试样组织影响

压铸试样的壁厚减小,凝固速率增加,产生了 2

个方面的影响:(1)导致 AZ91 和 AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒由发达枝晶向等轴晶转变,且晶粒更加细化;(2)AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的 Mg_2Si 相由粗大(大于 20 μm)的多边形和粗大复杂汉字型向细小(5 μm 左右)的多边形颗粒及短棒状转变。对于上述影响效果,可以从 2 个方面进行解释:

一方面,根据经典凝固理论,过冷度和临界形核半径存在以下关系^[26]:

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (1)$$

式中, r_k 为临界形核半径, σ 为单位面积表面能, ΔG_v 为单位体积自由能差, T_m 理论结晶温度, ΔH_f 为熔化潜热, ΔT 为过冷度。由式(1)可知,通过减少单位面积表面能或者增加过冷度能够减少临界形核半径,从而增加形核率,细化合金晶粒。在本实验条件中,随着壁厚减小,凝固速率增加,过冷度加大,使得临界形核半径减小,形核率增加,晶粒得到细化,这对于镁基体和 Mg_2Si 相随着板厚减小(凝固速率增加)而细化的现象都是适用的;另外, Moussa 等人^[27]认为, Ca 原子在固液界面析出能阻碍 Mg_2Si 相在凝固过程的长大,这是由于 Ca 的原子半径为 $2.23 \times 10^{-10} \text{ m}$, 大于 Mg 的原子半径($1.72 \times 10^{-10} \text{ m}$)和 Si 的原子半径($1.46 \times 10^{-10} \text{ m}$),部分 Ca 原子吸附在 Mg_2Si 晶面,能引起 Mg_2Si 相的晶格畸变,从而降低 Mg_2Si 的表面自由能,减小临界形核半径,增加形核率,从而改善 Mg_2Si 相的形貌,不过在本研究的压铸工艺条件下, Ca 对 Mg_2Si 的细化效果并不明显,低于凝固速率的影响。

另一方面,根据 Kim^[12]等人的研究结果, Mg-Al 系合金中的汉字状 Mg_2Si 相是在凝固过程中以共晶形式生成的,多边形 Mg_2Si 相则是以先共晶初生相的形式生成的;且随着含 Al 量的增加,会导致 Mg-Mg₂Si 的共晶温度下降,共晶点向 Mg 端移动。结合本研究,研究对象为 AZ91-1.5Si-0.4Ca,含铝量 9%,且为压铸快冷,因此随着凝固速率增加,其共晶温度降低和共晶点含 Si 量向 Mg 端移动程度会增加,导致多边形先共晶 Mg_2Si 相数量增多,汉字形共晶 Mg_2Si 相数量相对减少。

2.4.4 压铸试样壁厚(即凝固速率)对力学性能的影响

压铸试样的壁厚减小,凝固速率增加,导致了 AZ91-1.5Si-0.4Ca 和 AZ91 的室温及 180 °C 力学性能(抗拉强度、屈服强度和伸长率)均随之提高。对于 AZ91 而言,壁厚减小/凝固速率增加,通过晶粒细化产生的细晶强化导致了其力学性能提高;对于 AZ91-1.5Si-0.4Ca 而言,壁厚减小/凝固速率增加,除了晶粒细化产生细晶强化效应外,更主要是通过改

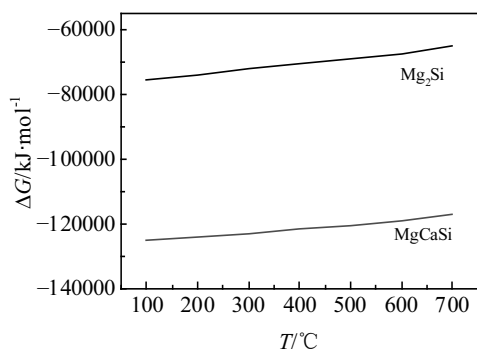


图 17 Mg_2Si 和 MgCaSi 吉布斯自由能变化曲线

Fig.17 Gibbs free energy of Mg_2Si 和 MgCaSi

善 Mg_2Si 相的形貌达到提高强度的效果: 在壁厚较大、凝固速率相对较低的情况下, Mg_2Si 相主要呈粗大汉字状和多边形, 在受载时容易出现应力集中, 微裂纹也容易沿着其与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体间的界面处扩散, 强度偏低; 当壁厚较小, 凝固速率相对较高时, Mg_2Si 相成为细小和颗粒状和短棒状, 弥散分布在晶内和晶界, 能够有效地阻碍位错的运动, 强化合金^[12]。

在各壁厚条件下, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温和 180 °C 伸长率均低于 AZ91, 即塑性降低, 有脆化倾向, 这与 Yuan^[28], 刘涛^[29]等的研究结果接近, 但与闵学刚^[8], Kim^[12]等人的研究结果相悖。研究表明, Mg_2Si 相属于脆硬相, Ca 元素对于镁合金而言也是属于有脆性倾向的元素^[30,31], 故可能造成合金塑性降低; 另有研究表明, Ca 元素具有一定的造渣保护镁合金液的作用, 在熔炼过程中有可能引入一定量的氧化夹渣^[25], 也可能使镁合金塑性降低。

3 结 论

- 1) 随着镁合金压铸件壁厚的减小, 凝固速率提高。
- 2) 在压铸态 AZ91-1.5Si-0.4Ca 中, Si 主要以 Mg_2Si 的形式存在, 且存在先共晶初生 Mg_2Si 相和共晶 Mg_2Si 两种形态; Ca 主要以固溶形式存在。
- 3) 随着压铸试样壁厚减小, 凝固速率增加, 2 种合金的均呈现一定的晶粒细化趋势, AZ91-1.5Si-0.4Ca 中的 Mg_2Si 相由粗大的多边形及汉字状向细小的多边形颗粒及短棒转变。
- 4) 壁厚减小 (即凝固速率增加) 导致 2 种合金试样的室温和 180 °C 力学性能增加, AZ91-1.5Si-0.4Ca 室温和 180 °C 强度受壁厚 (即凝固速率) 影响大于 AZ91; 伸长率受壁厚 (即凝固速率) 影响则小于 AZ91; 而且在等壁厚 (即凝固速率) 条件下, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温和 180 °C 伸长率低于 AZ91, 断裂形式更倾向于脆性断裂。
- 5) 当壁厚小于 2.5 mm 时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的 180 °C 强度高于 AZ91; 当壁厚小于 3 mm 时, AZ91-1.5Si-0.4Ca 的室温强度高于 AZ91。

参考文献 References

- [1] Dargusch M S, Easton M A, Zhu S M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 523(1-2): 282
- [2] Zafari A, Ghasemi H M, Mahmudi R. *Materials & Design*[J], 2014, 54: 544
- [3] Kabirian F, Mahmudi R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40(9): 2190
- [4] Drits M E, Rokhlin L L, Nikitina N I. *Russian Metallurgy*[J], 1983(5): 178
- [5] Huang Deming(黄德明), Liu Hongmei(刘红梅), Chen Yungui(陈云贵) *et al.* *Light Metals*(轻金属)[J], 2005(8): 49
- [6] Nami B, Razavi H, Mirdamadi S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41(8): 1973
- [7] Yang Mingbo(杨明波), Pan Fusheng(潘复生), Li Zhongsheng(李忠盛) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(4): 46
- [8] Min Xuegang(闵学刚), Sun Yangshan(孙扬善), Du Wenwen(杜温文) *et al.* *Journal of Southeast University*(东南大学学报)[J], 2002, 32(3): 409
- [9] Min Xuegang(闵学刚). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Southeast University, 2002
- [10] Czerwinski F. *Magnesium and Its Alloys*[M]. US: Springer US Press, 2007: 19
- [11] Yuan G Y, Liu M P, Ding W J *et al.* *Materials Science Forum* [J], 2003, 419-422: 425
- [12] Kim J J, Kim D H, Shin K S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1999, 41(3): 333
- [13] Yuan G Y, Liu Z L, Wang Q D *et al.* *Materials Letters*[J], 2002, 56(1-2): 53
- [14] Cao Linfeng(曹林锋), Su Xuekuan(苏学宽), Du Wenbo(杜文博) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(S1): 46
- [15] Qi Xinhua(齐新华), Wang Liguang(王利国), Guan Shaokang(关绍康) *et al.* *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2004, 32(8): 48
- [16] Song Haining(宋海宁), Yuan Guangyin(袁广银), Wang Qudong(王渠东) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(5): 956
- [17] Xu C X, Ju H, Zhou Y. *Advanced Materials Research*[J], 2011, 194-196: 1369
- [18] Carbonneau Y, Couture A, Van Neste A *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(6): 1759
- [19] Lu Y Z, Wang Q D, Zeng X Q *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 301(2): 255
- [20] Yuan Guangyin(袁广银), Liu Manping(刘满平), Wang Qudong(王渠东) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(10): 1105
- [21] Tu Tao(屠涛), Li Baowei(李保卫), Luo Guangcai(罗光彩) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2015, 36(3): 600
- [22] Liu Chuming(刘楚明), Zhu Xiurong(朱秀荣), Zhou Haitao(周海涛). *Phase Diagram of Magnesium Alloy*(镁合金相图集)[M]. Changsha: Central South University Press, 2006
- [23] Ai Yanling(艾延龄), Luo Chengping(罗承萍), Liu Jiangwen

- (刘江文) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(1): 49
- [24] StJohn D H, Qian M A, Easton M A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(7): 1669
- [25] Ali Y, Qiu D, Jiang B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 639
- [26] Cui Zhongqi(崔忠圻), Tan Yaochun(覃耀春). *Metallurgy and Heat Treatment*(金属学与热处理)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2012: 37
- [27] Moussa M E, Waly M A, El-Sheikh A M. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2014, 2(3): 230
- [28] Yuan G Y, Liu M P, Ding W J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 357(1-2): 314
- [29] Liu Tao(刘涛). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011
- [30] Liu Shengfa(刘生发), Fan Xiaoming(范晓明), Wang Zhongfan(王仲范). *Foundry*(铸造)[J], 2003, 52(4): 246
- [31] Cui Hongwei(崔红卫). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2001

Effect of Solidification Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Die Casting AZ91-1.5Si-0.4Ca Magnesium Alloy

You Guoqiang^{1,2}, Ming Yue¹, Yan Peng¹, Ma Xiaoli¹, Tong Banghua³

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloy Materials, Chongqing 400030, China)

(3. Nanchong Zhaoqing Machinery Manufacturing Co. Ltd, Nanchong 637800, China)

Abstract: Specimens of AZ91-1.5Si-0.4Ca and AZ91 with different section thickness were prepared by HPDC (high pressure die-casting). The solidification rate of the HPDC specimens was numerically simulated. The microstructure, tensile properties and fracture morphology at the ambient temperature and 180 °C of the specimens were investigated. The results show that Si and Mg form Mg₂Si phase and Ca mainly dissolves in the matrix. Besides, Si and Ca have some effect on grain refinement of the Mg matrix. With the increase in solidification rate, the Mg₂Si phase in AZ91-1.5Si-0.4Ca turns from bulky polygons and Chinese script type to fine polygons and short rod. The mechanical properties of AZ91-1.5Si-0.4Ca and AZ91 at ambient temperature and 180 °C increase with the increase of solidification rate. The influence of section thickness on tensile strength of AZ91-1.5Si-0.4Ca is greater than that of AZ91, but the influence on elongation is less than that of AZ91. Furthermore, the tensile strength of AZ91-1.5Si-0.4Ca at 180 °C is higher than that of AZ91 when the section thickness is less than 2.5 mm, and the tensile strength of AZ91-1.5Si-0.4Ca at ambient temperature is higher than that of AZ91 when the section thickness is less than 3 mm.

Key words: AZ91-1.5Si-0.4Ca; solidification rate; HPDC; microstructure; mechanical property

Corresponding author: You Guoqiang, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65112626, E-mail: ygq@cqu.edu.cn