



Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金 凝固路径及热裂倾向性

王 志, 李一洲, 刘 正, 周 野, 王 峰, 毛萍莉

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 基于修正的 Clyne-Davies 热裂模型(CSC*), 对 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr(x%=0, 1%, 2%, 3%, 质量分数)合金热裂倾向性进行预测; 采用双电偶热分析法研究 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固路径、凝固过程中的特征温度、枝晶干涉固相分数等。利用“T”型热裂模具测试系统采集 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固收缩力随温度(或时间)的变化曲线。实验结果与 CSC*预测值均表明合金的热裂倾向性随着 Cu 含量的增加而减小。Cu 元素的加入使初生 α -Mg 相的析出温度降低、MgZn₂ 相的析出温度升高, 从而使合金的凝固温度区间变窄, 降低合金的热裂倾向性。Mg-6Zn-(0,1)Cu-0.6Zr 合金热裂纹断口主要为液膜和分离的自由枝晶臂。Mg-6Zn-(2,3)Cu-0.6Zr 合金断口表面生成大量的低熔点共晶相, 液膜较厚, 增强残余液相对分离的枝晶补缩能力, 降低合金的热裂倾向性。

关键词: 镁合金; 热裂倾向性; 合金凝固路径; 凝固温度区间

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1309-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

热裂是日常生产中最常见并且是最严重的铸造缺陷之一。热裂又分为外裂纹和内裂纹两种形式, 在铸造件表面产生并且用肉眼就可以观察到的裂纹称之为外裂纹。内裂纹则隐藏在铸造件的内部, 很难被发现, 所以它的危害性特别大。因此, 研究铸造件热裂的形成过程及其影响因素, 对于防止热裂的发生, 以及获得优良的铸件具有重要的现实意义。

目前, 有关镁合金热裂行为的研究主要集中在 Mg-Al 和 Mg-Zn 系合金上^[1-2]。相对于 Mg-Al 系合金, Mg-Zn 系合金一方面表现出时效强化效果比较明显的优点, 另一方面则存在着铸态组织粗大和热裂倾向性高的缺点, 严重地限制了该系合金的广泛应用。近年来, 对于 Mg-Zn 系合金热裂倾向性的研究则主要集中在添加 Al、Ca 及稀土元素 Y 等方面^[3-5]。

Mg-Al-Zn 系合金(AZ 系列)是应用最为广泛的一类商用镁合金, 具有较好的力学性能、铸造性能和耐腐蚀性能。周乐^[6]研究了 Al 元素添加对 Mg-Zn 系合金热裂倾向性的影响, 结果表明其热裂倾向性较大值出现在两个范围内, 一是 Zn 含量在 1.5%左右(质量分数), Al 含量在 0~0.75%时; 另一个出现在 Zn 含量为 3%左右, Al 含量为 0.5%左右时。由于稀土元素具有独特的核外电子排布, 因此在合金中添加稀土元素可

以对合金熔体起到极好的细化晶粒与净化作用, 成为提高镁合金性能的一个重要思路^[7]。WANG 等^[8]采用具有测力传感器和数据采集系统的热裂实验装置研究了 Mg-xZn-2Y 合金的热裂倾向性。实验结果表明, 不添加 Zn 元素的合金热裂敏感倾向性最小。随着 Zn 含量的增加, Mg-2%Y 合金的热裂敏感倾向性增加, 当 Zn 含量为 1.5%时达到最大值, 然后随着 Zn 含量的进一步增加热裂敏感倾向性降低。张斯博^[9]通过向 Mg-Zn 系合金中添加 Y 元素发现当 $m(\text{Zn})/m(\text{Y})$ 质量比接近 1 时, 由于生成 W 相导致合金热裂倾向性较大, 而当 $m(\text{Zn})/m(\text{Y})$ 质量比较高或者小于 1 时由于 I 相和 LPSO 相的存在, 会使得合金热裂倾向性降低。FENG 等^[10]采用了传统 CSC 模型对 Mg-4.5Zn-xY-0.5Zr 系合金的热裂倾向性进行了预测。SONG 等^[11-12]研究了 Mg-Zn-Ca 系合金的热裂倾向性, 当 Ca 含量为 0.5% 时, 合金热裂倾向性随 Zn 含量增加而变大, 但当 Zn 含量为 6%时, 合金抵抗热裂的能力反而增强; 当 Ca 含量为 2%时, 合金热裂倾向性随着 Zn 含量的增加而变大, 在 Zn 含量为 1.5%时达到最大值, 而后随着 Zn 含量增加而减小, 直至 Zn 含量为 6%时达到最小值。上述一些研究结果表明当 Zn 含量较高时(即 Zn 含量为 6%时), 合金的热裂倾向性降低。同时, 近年来研

究发现也表明 Mg-Zn-Cu 系合金具有较高的室温拉伸性能^[13], 其中峰时效态下, Mg-6Zn-0.5Cu-0.6Zr 合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别达到 266.3 MPa、185.6 MPa、16.7%。目前, 关于 Mg-Zn-Cu-Zr 系合金的研究大多聚焦在其组织变化引起的力学性能改变上, 而关于 Cu 的添加对 Mg-Zn 系合金凝固路径及热裂倾向性影响的研究非常有限。因此, 本文作者选择具有较小热裂倾向性的 Mg-6Zn 合金成分, 探讨 Cu 元素添加对该合金系凝固路径及热裂倾向性的影响规律。

1 实验

1.1 实验材料

本次实验采用 Mg-Zn-Cu-Zr 合金作为实验材料, 其中主要原料为纯镁(99.95%, 质量分数)、纯锌(99.7%)、紫铜(铜含量 99.9%)、及镁-锆中间合金(锆含量 34.78%)。合金的实际成分通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析测试, 具体含量如表 1 所列。

1.2 合金熔炼与浇铸成型

本实验中浇铸温度为 700 °C, 模具温度为 250 °C, 由于镁元素化学性质活泼, 在熔炼过程中镁合金容易氧化燃烧, 为了确保实验结果的精确, 在镁合金熔炼过程中必须实施保护措施。所以本实验中采用体积分数 99.8%的氮气和体积分数为 0.2%的六氟化硫作为保护气体, 以 1.6 L/min 的气体流速不断通入井式坩埚炉中保证镁元素、锌元素、锆元素等不会在熔炼时烧损, 确保合金化学成分的准确性。

1.3 热裂测试系统

本实验利用热裂测试装置, 采集收缩应力随时间(及温度)的变化曲线。模具部分如图 1(a)和(b)所示, 本套模具采用 H13 钢制成, 模具由 3 部分组成, 模具左半部分由左右两半模块组成, 并在外围用两个金属套加固, 以防止实验时高温金属液从模具缝隙流出。浇铸时金属液从左半部分模具的直浇道(圆内径 40

mm)流进铸型中。左半部分模具下方有一个直径 2 mm 的细小通孔(如图中红色直线所示), 便于测量铸件 T 型节点处的温度。模具右半部分由上下两个半圆环型模块构成的一个通孔, 通孔左右直径大小不同, 其中与直浇道接触部分内径为 12 mm, 与石墨环接触部分内径为 10 mm。通孔内径大小均匀过渡, 如此设计是为了减少凝固收缩过程中镁合金铸件与模具内壁的摩擦力, 从而使测量结果更加精确。浇铸后, 铸件通过一根长为 53 mm、直径为 6 mm 的细钢杆与应力传感器相连。细钢杆上面有凹槽, 安装时将此凹槽向上, 便于浇铸过程中排气和排渣。整个模具部分固定在基座钢架上。浇铸冷却后得到的“T”型试样如图 1(c)所示。

1.4 热分析实验

图 2 所示为双热电偶热分析法示意图。实验采用上下直径不同的石墨坩埚, 方便铸锭取出。为了保证热量从坩埚径向散发, 坩埚顶部用较厚石棉封口, 底部采用保温砂进行隔热保护。根据双热电偶热分析方法, 在被测试合金液的中心位置和边缘位置分别放置两根热电偶来采集合金中心位置温度 T_c (下标 c 代表 center)和合金边缘位置温度 T_e (下标 e 代表 edge), 以获得合金凝固过程中的一些重要的参数, 如液相线温度、 α -Mg 的初晶形核温度和形核结束温度、枝晶干涉温度等。根据牛顿基线法计算固相分数, 其数学表达式为^[9]

$$f_s = \frac{\int_{t_1}^t \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{b_1} dt}{\int_{t_1}^{t_s} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{b_1} dt} \quad (1)$$

式中: cc 代表冷却曲线; b_1 代表基线; f_s 为固相分数; T 为合金边缘温度; t 为时间; t_1 和 t_s 分别代表凝固开始和凝固结束所对应的时间。

1.5 组织观察及相分析

沿“T”型铸件热裂纹附近截取试样, 将其沿轴

表 1 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys

| Alloy | Mass fraction/% | | | | | | |
|------------------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|------|
| | Zn | Cu | Zr | Mn | Si | Fe | Mg |
| Mg-6Zn-0.6Zr | 5.78 | — | 0.45 | 0.039 | 0.013 | 0.001 | Bal. |
| Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr | 5.89 | 0.86 | 0.43 | 0.042 | 0.009 | 0.002 | Bal. |
| Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr | 5.92 | 1.95 | 0.49 | 0.036 | 0.006 | 0.003 | Bal. |
| Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr | 5.83 | 2.87 | 0.46 | 0.038 | 0.012 | 0.002 | Bal. |

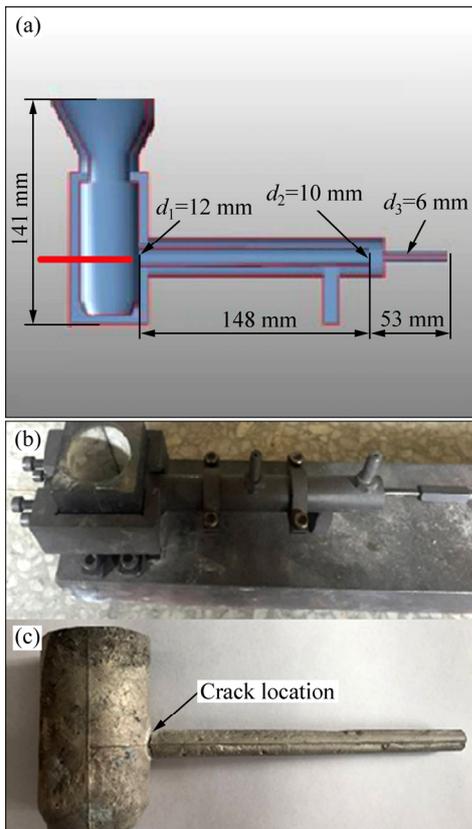


图 1 实验所用到的模具及热裂试样
 Fig. 1 Experiment used mold ((a), (b)) and hot tearing specimen (c)

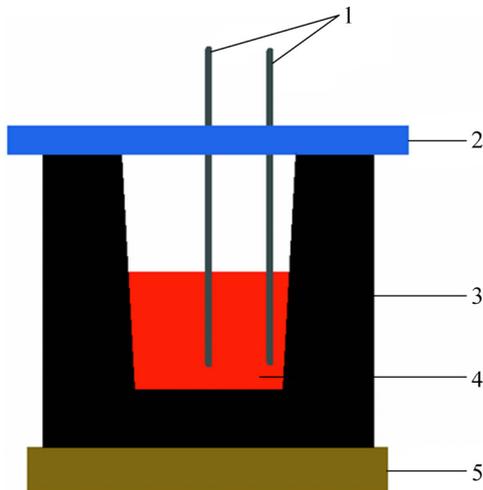


图 2 双热电偶分析法示意图
 Fig. 2 Schematic diagram of double thermocouple analysis:
 1—Thermocouple; 2—Asbestos cover; 3—Graphite crucible;
 4—Molten metal; 5—Heat insulation sand

向切开进行抛光、腐蚀,并在光学显微镜下进行金相组织观察。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对截面组织及热裂断口表面进行形貌观察,以研究不同合金成

分凝固过程中裂纹萌生方式、裂纹扩展方式以及残余液相的补缩等。此外,采用岛津公司制造的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对合金进行第二相组成的检测与分析。

2 结果与分析

图 3 所示为 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固过程中通过双热电偶分析得到的结果,包括合金的冷却曲线 ($T-t$)、温度的一阶导数曲线 ($dT_c/dt-t$) 和基线,其中“基线”是假设凝固过程中没有相变的冷却曲线的一阶导数。合金在凝固过程中如果发生相析出反应,就会释放凝固潜热,释放的潜热会导致合金凝固过程中冷却速度的变化,而这种实时的温度变化可以用热电偶记录下来。采用中心热电偶温度 T_c-t 曲线,计算获得温度对凝固时间的一阶导数 dT_c/dt ,来代表合金冷却过程的温度梯度,相析出释放潜热时,温度梯度会减小,表现为温度的一阶导数曲线出现放热峰,峰值对应的温度则为相反应温度。通过牛顿基线法计算出合金的基线,再结合 dT_c/dt 与 t 的关系函数,可以推算出合金凝固过程中的各种温度参数,即合金液相线温度、固相线温度等^[14]。基线与 dT_c/dt 曲线所围成的面积则为峰值对应的第二相析出的数量,峰的面积越宽大说明相反应的时间越长,释放的结晶潜热越多,则表示所对应第二相析出的数量越多。

图 3(a)所示为 Mg-6Zn-0.6Zr 合金的热分析曲线,由图 3(a)可知温度的一阶导数曲线在 627 °C、432 °C 时有两个明显的峰值,这主要是由于凝固过程发生相变而释放大量的结晶潜热。根据图 4 所示 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的 XRD 谱分析结果可知,627 °C 对应的是初生 α -Mg 相的形核温度;而合金凝固至 432 °C 时生成的是共晶 $MgZn_2$ 相。添加了 Cu 元素后,如图 3(b)~(d)热分析结果所示,在温度的一阶导数曲线中除了 α -Mg 和 $MgZn_2$ 相析出峰外,还出现了第 3 个峰,对应 XRD 测试结果,可知此时析出的相为 $MgZnCu$ 相。赵冲等^[15]的研究表明:Mg-Zn-Cu 系合金在 625 °C 左右会发生 $L \rightarrow \alpha$ -Mg 的析出转变,生成初生 α -Mg;在 531 °C 附近发生 $L \rightarrow \alpha + MgZnCu$ 的共晶转变,生成由初生 α -Mg 和 $MgZnCu$ 形成的二元共晶组织;而 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金在冷却至接近 440 °C 时,将出现 $L \rightarrow \alpha + MgZn_2$ 共晶反应,而这一研究结果也与本实验测试结果基本相符。

通过热分析曲线得到的凝固过程中第二相的析出温度如表 2 所列。随着 Cu 含量的增加,初生 α -Mg

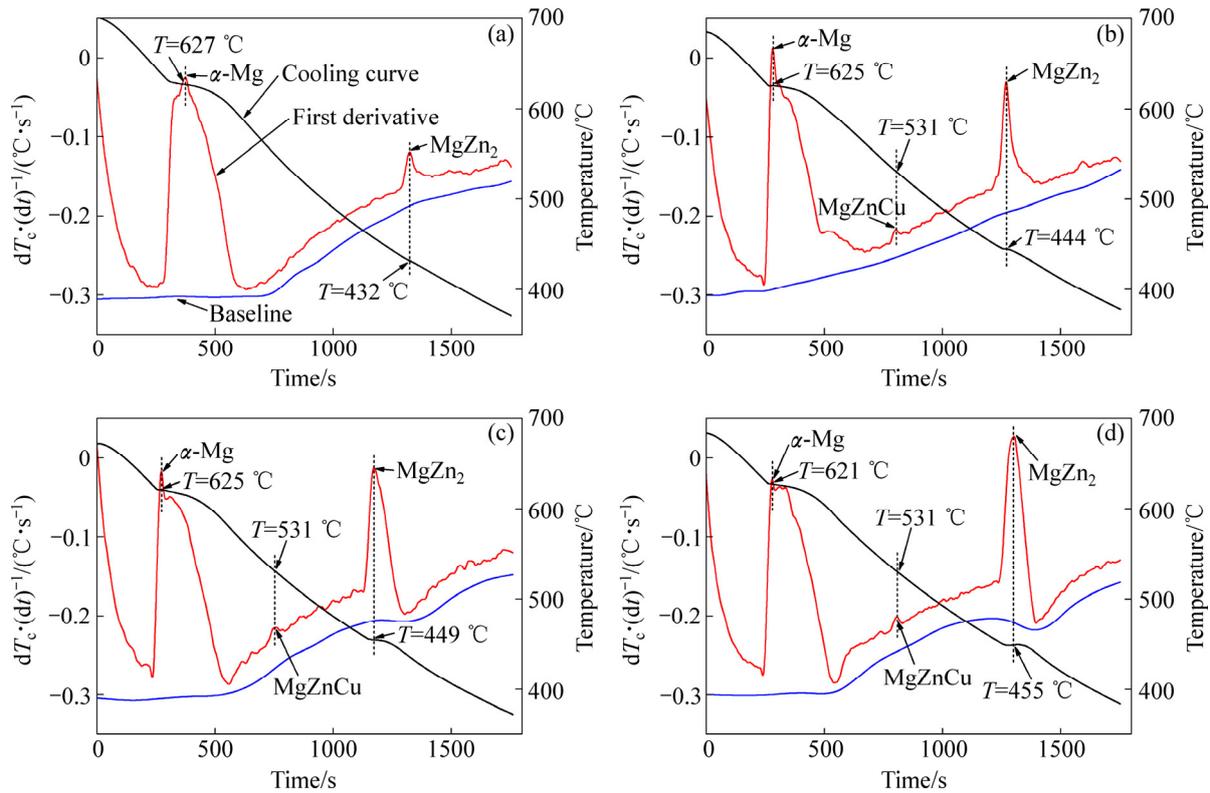


图3 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金热分析曲线

Fig. 3 Thermal analysis curves of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=2; (d) x=3

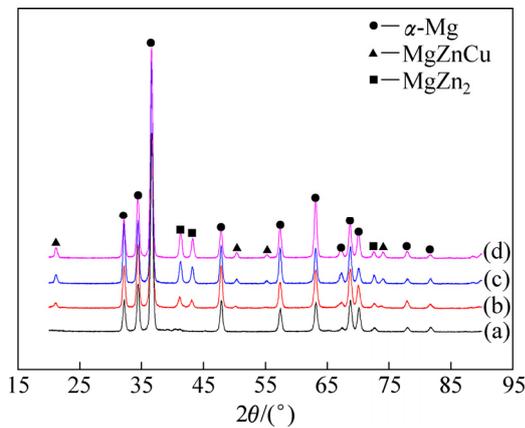


图4 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=2; (d) x=3

相的析出温度由 627 °C 逐渐下降至 621 °C；MgZnCu 相的生成是通过共晶转变 $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{MgZnCu}$ 而生成的，因此应该为恒温转变，从表 2 中的数据可以看出 MgZnCu 相的生成温度约为 531 °C，与上面分析的结果一致。而低熔点相 MgZn₂ 的析出温度则随着 Cu 含量的增加而上升，由不添加 Cu 时的 432 °C 上升至添

加 3%Cu 时的 455 °C，这与刘长富等^[16]对于 Mg-Zn-Cu 凝固过程的研究结果相符合。初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相析出温度的降低，与低熔点共晶相 MgZn₂ 析出温度的上升，使合金的凝固温度区间变小。一般而言，热裂倾向性与凝固温度区间成正比关系，而与凝固最后阶段残余液相数量成反比关系，即较小的凝固温度区间，较多的残余液相，会使合金热裂倾向性减小，并且固相线温度提高可以使枝晶尽早的完成搭接，形成相互作用更强的可以对抗收缩应力的骨架结构，从而减小了合金的热裂倾向性。

一些研究表明^[17-19]，影响合金热裂倾向性的因素包括合金的凝固区间、第二相组成及分布、枝晶状态、

表 2 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金第二相析出温度

Table 2 Second phase precipitation temperature of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys

| Alloy | Precipitation temperature/°C | | |
|------------------|------------------------------|--------|-------------------|
| | $\alpha\text{-Mg}$ | MgZnCu | MgZn ₂ |
| Mg-6Zn-0.6Zr | 627 | — | 432 |
| Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr | 625 | 531 | 444 |
| Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr | 625 | 531 | 449 |
| Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr | 621 | 531 | 455 |

共晶体数量及分布、熔体过热量以及气体含量等。图 4 所示为 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金 XRD 谱; 图 5 所示为合金第二相形貌观察和 EDS 能谱分析。Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金组织中主要的第二相为灰白色的 MgZn₂ 相及亮白色的 MgZnCu 相。如图 5(a)所示, Mg-6Zn-0.6Zr 合金中只有极少的 MgZn₂ 相和 α-Mg+MgZn₂ 共晶组织呈弥散的点状和条状分布; 如图 5(b), (c)所示, 当添加了 1%Cu 和 2%Cu 时, α-Mg+(MgZnCu/MgZn₂)共晶组织的含量明显增加, 原来弥散分布的条状组织相互连接且分布于晶界; 而当 Cu 添加量达到 3% 时, 共晶组织 α-Mg+(MgZnCu/MgZn₂)呈不规则层片状且趋于连续网状在晶界分布。这些现象与 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金热分析曲线(见图 3)结果相符合, 即随着 Cu 含量的增加, MgZn₂ 析出相对应峰的面积越来越宽大, 沿晶界析出的共晶相数量明显增加。共晶含量的增加使得合金在凝固后期残余液相增多, 补缩能力从而得到增强, 导致合金热裂倾向性减小。并且因为 MgZn₂ 相在合金中以弥散形式存在, 使得 α-Mg 的枝晶生长受到抑制, 致使晶粒尺寸减小导致合金的晶粒细化。由于晶粒尺

寸变小导致晶粒的表面积增加, 从而增加了液膜面积和厚度, 进而降低合金的热裂倾向性^[20]。

采用双热电偶差热分析法将边缘热电偶采集的数据和中心热电偶采集的数据相减得出差值曲线 $\Delta T = T_e - T_c$ 如图 6 中绿线所示。随着凝固温度下降, 熔融金属液中的固相增多, 而固相首先形成于边缘, 由于固相的导热率要高于液相的, 也就是固相的冷却速度要高于液相的, 体现在图 6 中则为 ΔT 的差值逐渐增大。当凝固达到某一点时, 中心部分枝晶与边缘的枝晶相互搭接, 中心处的热量更容易传到边缘, 因此边缘热电偶和中心热电偶的差值将会逐渐减小。所以当边缘热电偶和中心热电偶温度差值首次达到最大(ΔT 为负值, 所以差值最大时对应的值为 ΔT_{\min})时说明枝晶开始搭接, 对应中心电偶的温度为枝晶干涉温度 T_{coh} (下标 coh 为 coherency 的缩写, 代表枝晶干涉), 与此对应的固相分数 f_s^{coh} 称为枝晶干涉固相分数^[21-22]。实验测得的 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 4 种合金成分凝固过程中熔体的中心冷却曲线、边缘冷却曲线、差值曲线、固相分数随时间的变化曲线如图 6 所示。

由图 6(a)可知, 当 Cu 含量为 0 时, 枝晶干涉温

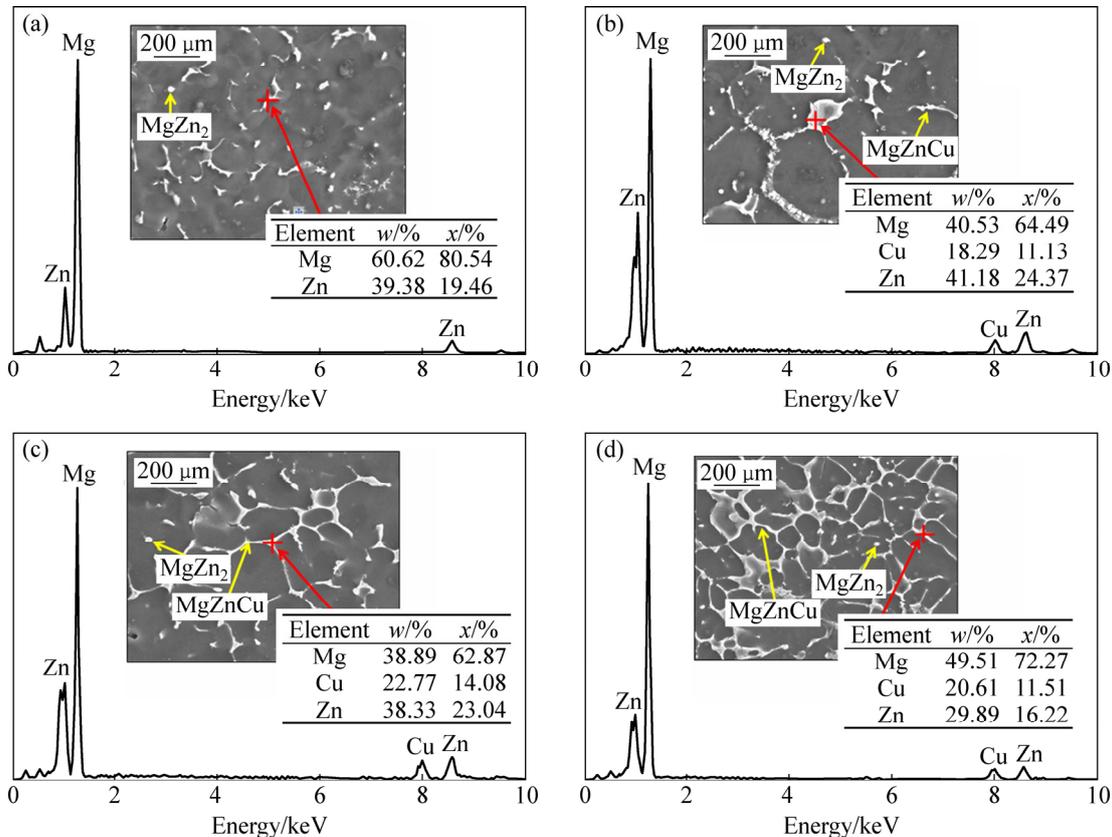


图 5 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金第二相形貌观察和 EDS 能谱分析

Fig. 5 Second phase morphologies observation and EDS energy spectra analysis of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=2; (d) x=3

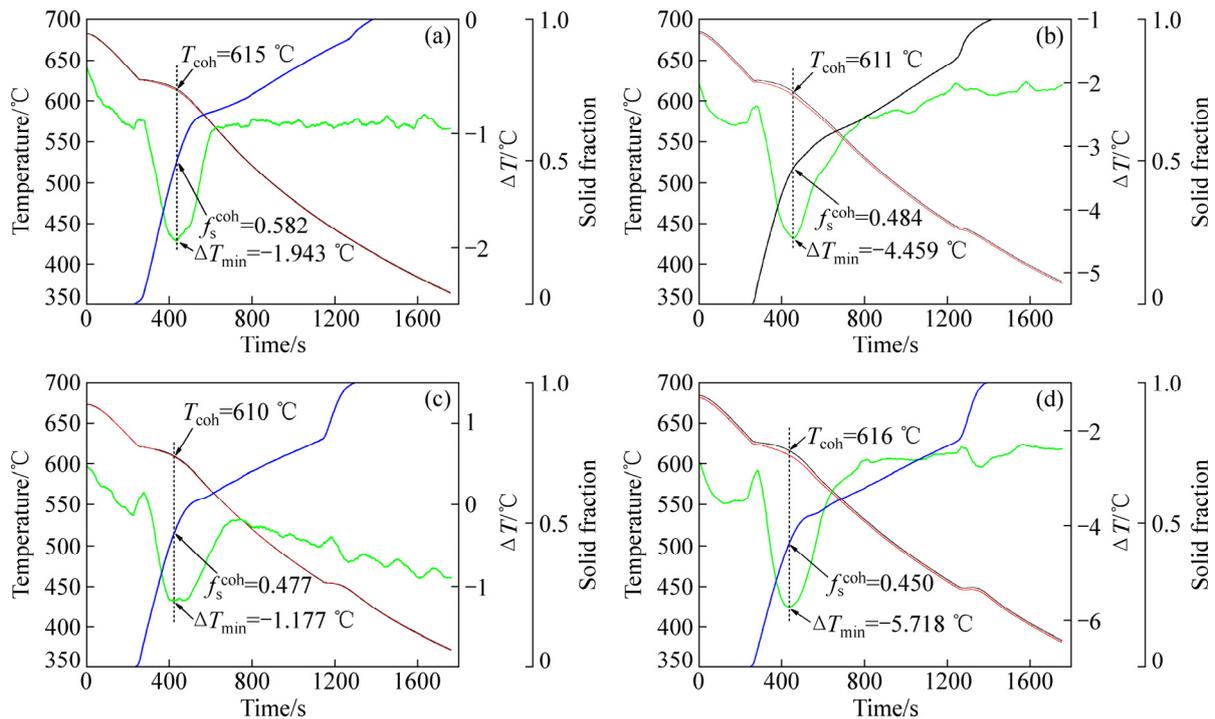


图6 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr合金 ΔT_{\min} 值对应的 f_s^{coh} 值

Fig. 6 f_s^{coh} value corresponding to ΔT_{\min} value of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) $x=0$; (b) $x=1$; (c) $x=2$; (d) $x=3$

度 T_{coh} 和枝晶干涉固相分数 f_s^{coh} 分别为 615 °C 和 0.582, 此时枝晶干涉温度较高, 枝晶较发达而且固相分数较高, 发达的枝晶阻碍了液相的流动使其不能很好的完成补缩, 因此合金热裂倾向性较大。当 Cu 含量为 1% 时, T_{coh} 与 f_s^{coh} 都略有降低, 但此时合金热裂倾向性仍然很大。当 Cu 的含量达到 2% 和 3% 时, T_{coh} 分别为 610 °C 和 616 °C, f_s^{coh} 分别为 0.477 和 0.450, 即 Cu 含量为 3% 时具有较高的 T_{coh} 和较低的 f_s^{coh} 。这说明 3%Cu 成分的合金在凝固至枝晶相互搭接形成可以对抗收缩应力的骨架结构时, 残余液相较多。当收缩应力大于枝晶搭接骨架可以承受的载荷时, 这种骨架将被破坏, 此时有更多的残余液相能够参加补缩, 将会阻止热裂纹的萌生与扩展, 从而降低合金的热裂倾向性。

基于 Clyne-Davies 模型, CLYNE 等^[23-24]将液相分数在 0.10~0.60 之间的这段凝固时间定义为应力松弛阶段时间, 用 t_R 表示; 由于液相分数在 0.01~0.10 之间时, 残余液相极少, 凝固收缩应力造成的枝晶分离不能得到及时补缩, 所以将这个区域定义为脆弱区, 将这个区域对应的凝固时间用 t_V 表示。将 t_V 和 t_R 的比值称为热裂敏感系数 CSC (Cracking susceptibility coefficient)。

$$\text{CSC} = \frac{t_V}{t_R} = \frac{t_{0.01} - t_{0.10}}{t_{0.10} - t_{0.60}} \quad (2)$$

目前 Clyne-Davies 模型在现有的热裂文献中, 广泛应用于各类合金^[25], 但是其中对于应力松弛阶段的定义(液相分数 0.10~0.60)一成不变, 不是十分精准, 在没有确定每一种合金凝固过程及路径的情况下, 不能宽泛的定义合金凝固过程的应力松弛阶段。所以本实验中, 结合对 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固过程的研究, 重新定义: 在枝晶臂相互搭接形成枝晶骨架至液相分数为 0.10 之间的这一阶段, 称为应力松弛阶段。也就是将原 CSC 计算公式中的 $t_{0.60}$, 更换为图 6 中 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固至枝晶干涉时对应的凝固时间 t_{coh} , 即:

$$\text{CSC}^* = \frac{t_V}{t_R} = \frac{t_{0.01} - t_{0.10}}{t_{0.10} - t_{\text{coh}}} \quad (3)$$

合金的热裂倾向程度可用 CSC* 值的大小来衡量, 将计算得出的 CSC* 值以及各合金对应的 f_s^{coh} 值绘制成曲线, 如图 7 所示。由图 7 可知, 合金的 CSC* 值随着 Cu 含量的增加逐渐减小, Mg-6Zn-0.6Zr 的 CSC* 值最大为 0.257; Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 的 CSC* 值最小为 0.068, 即 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金热裂倾向性最小。此外, Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的 f_s^{coh} 值随 Cu 含量的增加呈下降趋势, 当 Cu 添加量达到 3% 时, 其 f_s^{coh} 值最小仅为 0.450, 此时有更多的残余液相能够参加补缩, 将会阻止热裂纹的萌生与扩展, 从而降低合金的

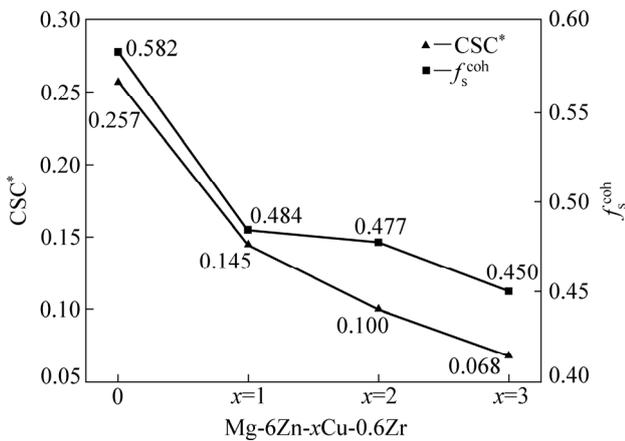


图 7 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的 CSC* 值与 f_s^{coh} 值
 Fig. 7 CSC* value and f_s^{coh} value of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys

热裂倾向性。综合两种参数的结果表明 Cu 含量的增加可以降低合金的热裂倾向性。

图 8 所示为 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的凝固收缩应力、冷却曲线及宏观裂纹照片。合金的浇铸温度为 700 °C, 模具温度为 250 °C。随着凝固过程的进行, 合金逐渐冷却产生凝固收缩应力, 并且凝固收缩应力

随着凝固时间逐渐增大。一旦试样中萌生裂纹, 就会出现应力松弛的现象, 表现为凝固收缩应力曲线上应力的突然下降或者是应力不再增长(即水平阶段)。这种应力变化相对应的温度被认为是热裂纹的萌生温度, 同时可以确定裂纹萌生时相对应的固相分数。Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的热裂萌生温度以及相对应的固相分数如表 3 所列。

由表 3 可知, 随着 Cu 含量的改变, 合金热裂萌生于不同的温度和固相分数。Mg-6Zn-0.6Zr 合金热裂纹萌生温度为 467 °C, 对应的固相分数为 0.853。随着 Cu 含量的增加, 热裂萌生温度逐渐升高。其中 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金的热裂萌生温度升高至 502 °C, 而与此相对应的固相分数, 也随着温度的升高而逐渐降低, 由 Mg-6Zn-0.6Zr 合金的 0.853 逐渐下降至 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金的 0.689, 也就是说随着 Cu 添加量的增加, 热裂纹萌生时的固相分数逐渐下降。也就是说当热裂纹萌生扩展时, 固相分数越低, 合金中的残余液相就越多, 补缩能力也越强, 合金的热裂倾向性也因此更小。Mg-6Zn-0.6Zr 和 Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr 合金裂纹萌生时的固相分数较高, 此时合金中的残余液相较少, 很难发生补缩行为, 所以热裂倾向性很大。

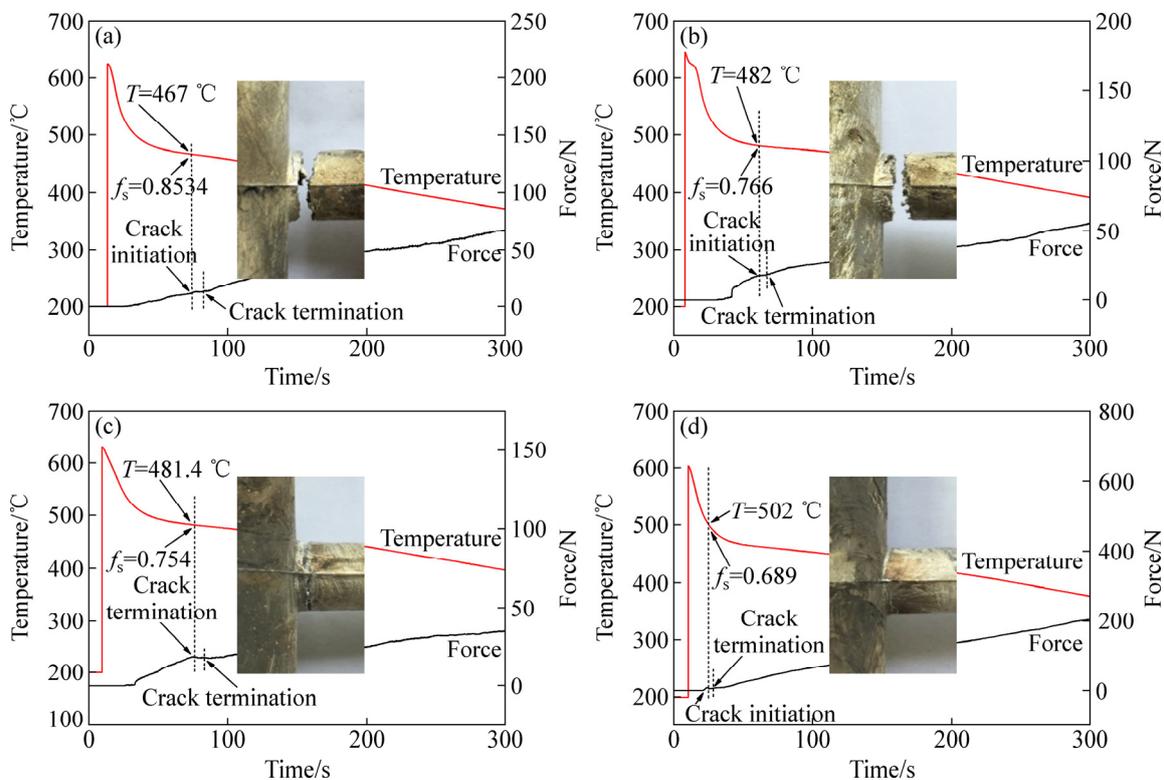


图 8 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金凝固收缩应力和冷却曲线及宏观裂纹照片
 Fig. 8 Solidification shrinkage stress and cooling curve and macroscopic crack photos of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=2; (d) x=3

表3 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金热裂测试结果

Table 3 Results of hot tearing test for Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys

| Alloy | Initial cracking temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Initial cracking solid fraction |
|------------------|--|---------------------------------|
| Mg-6Zn-0.6Zr | 467 | 0.853 |
| Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr | 482 | 0.766 |
| Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr | 481 | 0.754 |
| Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr | 502 | 0.689 |

如图8中热裂纹宏观照片所示, Mg-6Zn-0.6Zr 与 Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr 完全断裂; 而 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金在热节处的裂纹较 Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr 明显减小, 这也符合上述对于合金热裂倾向性的推断。

图9所示为 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金的断口形貌图, 从图9中可看出基体晶粒表面非常光滑, 颗粒感强, 晶粒表面没有韧窝产生, 并且断裂处晶粒呈树枝晶形态, 裂纹是沿着晶界处的低熔点共晶组织扩展的, 而不是穿晶断裂。因此, 可以断定合金的断裂方式为沿晶界产生的热裂。

液膜是由低熔点共晶相偏聚在分离的枝晶表面形成的。根据液膜理论, 热裂纹的形成是由于铸件在凝固末期晶间存在液膜, 和铸件在凝固过程中受到拉应力共同作用的结果^[26]。在凝固后期, 如果低熔点共晶相能够形成一定厚度的液膜, 并且厚度足够大时, 由

于液膜作用, 即使由于凝固收缩应力使枝晶间距增加, 残余的低熔点共晶相也会及时进行补缩, 使收缩应力不足以破坏枝晶间结合力。因此, 液膜厚度越大, 代表着合金的补缩能力越强, 合金的热裂倾向性也就越小; 反之, 合金热裂倾向性则较大。合金成分不同, 所形成的液膜厚度也不同。图9(a)所示为 Mg-6Zn-0.6Zr 合金的断口形貌, 在裂纹表面液膜较少且薄, 主要为断裂后形成的自由枝晶臂及少量的撕裂液膜。图9(b)所示为 Mg-6Zn-1Cu-0.6Zr 合金的断口形貌图, 从图中可以看出液膜仍然较少且薄, 说明该合金仍具有较高的热裂倾向性。图9(c)所示为 Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr 合金的断口形貌图, 随着 Cu 含量增多, 有较多的低熔点共晶相残留, 枝晶晶界间形成了较多较厚的液膜, 增强了对分离枝晶的补缩能力, 提高了枝晶间的结合能力。因此, Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr 合金的热裂倾向性降低。图9(d)所示为 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金的断口形貌图, 从图中观测到大量的低熔点共晶相, 且自由枝晶臂急剧减少。断口表面形成的液膜更厚, 可看到明显的褶皱, 表明低熔点共晶相补缩能力大幅提高。

此外由图6分析可知, 合金的枝晶干涉固相分数随着 Cu 含量的增加逐渐降低, 这表明合金凝固至枝晶干涉点后, 残余的低熔点共晶相越来越多, 形成的液膜数量也越多。这也符合图9中热裂断口形貌所呈现的趋势。

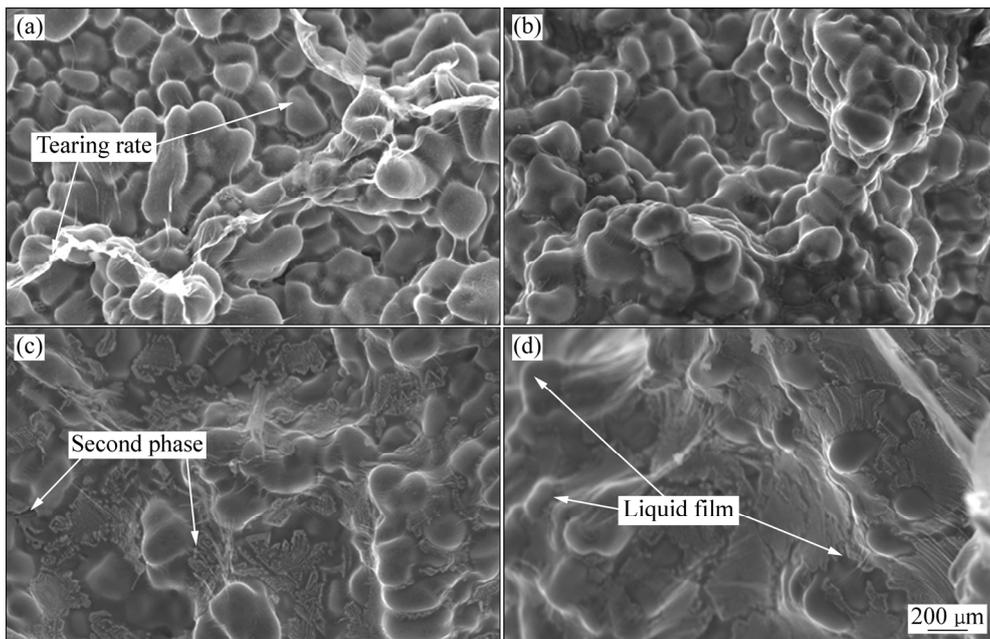


图9 Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 合金断口表面液膜及枝晶分离形貌

Fig. 9 Morphologies observation of liquid membrane on fracture surface and dendritic separation of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys: (a) $x=0$; (b) $x=1$; (c) $x=2$; (d) $x=3$

3 结论

1) Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 系合金修正后的 Clyne-Davies 模型热裂倾向性预测值 CSC*与实验结果具有相同的变化趋势,即该合金系的热裂倾向性随着 Cu 含量的增加而降低。

2) Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 系合金加入 Cu 元素后使初生 α -Mg 相的析出温度降低、MgZn₂ 相的析出温度升高,从而缩短合金的凝固温度区间,降低合金的热裂倾向性。同时,Cu 元素加入使合金晶粒得到细化,晶界上的低熔点共晶相增多导致合金补缩能力增强。

3) Mg-6Zn-xCu-0.6Zr 系合金裂纹断口处有液膜和分离的自由枝晶臂。对于 Mg-6Zn-2Cu-0.6Zr 和 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 合金而言,大量的低熔点共晶相在断口表面生成,枝晶晶界间形成了较多较厚的液膜,提高了枝晶晶界间的结合能力,增强了残余液相对分离的枝晶补缩能力,从而降低合金的热裂倾向性。

REFERENCES

- [1] 李浩宇,柏媛媛,张海涛,武鑫,张志强,乐启焱. Mn 对 Mg-6.5Zn 合金热裂倾向性的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1237-1243.
LI Hao-yu, BAI Yuan-yuan, ZHANG Hai-tao, WU Xin, ZHANG Zhi-qiang, LE Qi-chi. Effect of Mn on hot cracking tendency of Mg-6.5Zn alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(10): 1237-1243.
- [2] 黄胜,陈淑婉,陈晓. Al-7Zn-2.5Mg-Cu 合金的热裂机理[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(8): 703-706.
HUANG Sheng, CHEN Shu-wan, CHEN Xiao. Hot cracking mechanism of Al-7Zn-2.5Mg-Cu alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2013, 33(8): 703-706.
- [3] 黄张洪,张燕,陈荣石,韩恩厚. Mg-Zn-Y-Zr 合金热裂敏感性的研究[J]. 铸造, 2009, 58(8): 788-792.
HUANG Zhang-hong, ZHANG Yan, CHENG Rong-shi, HAN En-hou. Hot tearing susceptibility of Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Foundry, 2009, 58(8): 788-792.
- [4] 黄玉光,吴国华,侯正全,陈斌,迟秀梅,丁文江. Mg-Gd-Y-Zr 合金的热裂性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 29(2): 181-183.
HUANG Yu-guang, WU Guo-hua, HOU Zheng-quan, CHEN Bin, CHI Xiu-mei, DING Wen-jiang. Hot crack susceptibility of Mg-Gd-Y-Zr Magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2009, 29(2): 181-183.
- [5] LIU Z, ZHANG S B, MAO P L, WANG F. Effects of Y on hot tearing susceptibility of Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 907-914.
- [6] 周乐. Mg-Zn-(Al)系合金热裂敏感倾向性及其微观机理的研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2011.
ZHOU Le. Investigations on hot tearing susceptibility and mechanism for Mg-Zn-(Al) alloys[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2011.
- [7] 武荣召. 稀土和钒对铸造 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和性能的影响[D]. 福州: 福州大学, 2013.
WU Rong-zhao. Influence of rare earth and vanadium on the microstructure and properties of the cast Al-Zn-Mg-Cu alloys[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2013.
- [8] WANG Z, LI Y Z, WANG F, HUANG Y D, SONG J F, MAO P L, LIU Z. Hot tearing susceptibility of Mg-xZn-2Y alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(12): 3115-3122.
- [9] 张斯博. Mg-Zn-Y 合金热裂行为测试研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2014.
ZHANG Si-bo. Study on cracking behavior of Mg-Zn-Y alloy[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2014.
- [10] FENG Y, MAO P L, LIU Z, WANG Z, QIN J M, WANG F. Hot tearing susceptibility of MgZn_{4.5}Y_xZr_{0.5} alloys and mechanism[J]. China Foundry, 2016, 13(3): 159-165.
- [11] SONG J F, WANG Z, HUANG Y D, SRINIVASAN A, BECKMANN F, KAINER K U, HORT N. Effect of Zn addition on hot tearing behaviour of Mg-0.5Ca-xZn alloys[J]. Materials & Design, 2015, 87: 157-170.
- [12] SONG J F, WANG Z, HUANG Y D, SRINIVASAN A, BECKMANN F, KAINER K U, HORT N. Hot tearing characteristics of Mg-2Ca-xZn alloys[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(5): 2687-2704.
- [13] 朱红梅. Mg-6Zn-xCu-0.6Zr(x=0~2.0)造镁合金的时效行为、显微组织及力学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
ZHU Hong-mei. A study of the aging behavior, microstructures and mechanical properties of cast Mg-6Zn-xCu-0.6Zr(x=0-2.0) alloys[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [14] 侯丹辉,梁松茂,陈荣石,董闯. 砂型铸造 Mg-6Al-xZn 合金凝固行为及晶粒尺寸[J]. 金属学报, 2015, 50: 601-609.
HOU Dan-hui, LIANG Song-mao, CHEN Rong-shi, DONG Chuang. Solidification behavior and grain size of sand casting Mg-6Al-xZn alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 50: 601-609.
- [15] 赵冲. Mg-Zn-Cu-Ce 合金组织与性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
ZHAO Chong. Study on microstructures and properties of

- Mg-Zn-Cu-Ce alloys[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [16] 刘长富. Mg-Zn-Cu 合金显微组织和力学性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
LIU Chang-fu. Research on microstructures and mechanical properties of Mg-Zn-Cu alloys[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [17] 王业双, 王渠东, 丁文江, 卢晨. 合金的热裂机理及其研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2000, 20(2): 48-50.
WANG Ye-shuang, WANG Qu-dong, DING Wen-jiang, LU Chen. Research development of hot tear mechanism for cast alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000, 20(2): 48-50.
- [18] LOU Y, BAI X, LI L X. Effect of Sr addition on microstructure of as-cast Mg-Al-Ca alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1247-1252.
- [19] 丁浩, 傅恒志, 刘忠元, 陈荣章, 刘伯操, 钟振纲, 唐定中. 凝固收缩补偿与合金的热裂倾向[J]. 金属学报, 1997, 33(9): 921-926.
DING Hao, FU Heng-zhi, LIU Zhong-yuan, CHEN Rong-zhang, LIU Bo-cao, ZHONG Zhen-gang, TANG Ding-zhong. Compensation of solidification contraction and hot cracking tendency of alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(9): 921-926.
- [20] 李意群, 王杰芳, 苟微娟. Sn对Mg-Al合金性能改善的电子理论分析[J]. 铸造, 2012, 61(9): 995-997.
LI Yi-qun, WANG Jie-fang, GOU Wei-juan. Electron theory analysis on Sn improving property of Mg-Al alloy[J]. Foundry, 2012, 61(9): 995-997.
- [21] FARAHANY S, BAKHSHESHI-RAD H R, IDRIS M H, KADIR M R A, LOTFABADI A F, OURDJINI A. In-situ thermal analysis and macroscopical characterization of Mg-xCa and Mg-0.5Ca-xZn alloy systems[J]. Thermochimica Acta, 2012, 527: 180-189.
- [22] HUANG Z H, LIANG S M, CHEN R S, HAN E H. Solidification pathways and constituent phases of Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468: 170-178.
- [23] CLYNE T W, WOLF M, KURZ W. The effect of melt composition on solidification cracking of steel, with particular reference to continuous casting[J]. Materials Transactions B, 1982, 13(2): 259-266.
- [24] CLYNE T W, DAVIES G J. The influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems[J]. The British Foundryman, 1981, 74: 65-73.
- [25] WANG Z, LI Y Z, WANG F, SONG J F, LIU Z, MAO P L. Effect of Cu additions on microstructure, mechanical properties and hot-tearing susceptibility of Mg-6Zn-0.6Zr alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(12): 5530-5539.
- [26] 张兴孟, 毛卫民, 朱文志. Zn、Mg、Cu对7075铝合金热裂性能和组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(12): 1336-1339.
ZHANG Xing-meng, MAO Wei-min, ZHU Wen-zhi. Influence of Zn, Mg and Cu contents on hot cracking behavior and microstructure of 7075 aluminum alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2014, 34(12): 1336-1339.

Solidification path and hot tearing tendency of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys

WANG Zhi, LI Yi-zhou, LIU Zheng, ZHOU Ye, WANG Feng, MAO Ping-li

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Hot tearing tendency of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr ($x\%=0, 1\%, 2\%, 3\%$, mass fraction) alloys were predicted based on modified Clyne-Davies model (CSC*). The solidification path, characteristic temperature during solidification, the solid fraction in coherent dendrite point of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys were studied by the double thermocouples thermal analysis. The curve of solidification contraction stress with temperature (or time) of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr alloys were measured using the "T" type hot tearing permanent-mold. The results show that the CSC* prediction values are in good agreement with the experimental results. The hot tearing tendency decreases with increasing Cu content. The precipitation temperature of primary α -Mg phase decreases and the precipitation temperature of MgZn₂ phase increases by addition of Cu element, thus shortening the solidification temperature range of alloys and decreasing the hot tearing tendency. The hot cracking fractures of Mg-6Zn- (0,1) Cu-0.6Zr alloys are mainly occupied by the liquid film and separated free dendrite arm. A large number of eutectic phase with low melting point and the thicker liquid film were observed on the fracture surfaces of Mg-6Zn- (2,3) Cu-0.6Zr alloys which enhances the feeding ability and reduces the hot tearing tendency.

Key words: Mg alloy; hot tearing tendency; solidification path; solidification temperature range

Foundation item: Project(51504153, 51571145) supported by National Natural Science Foundation of China; Project(L2015397) supported by General Project of Scientific Research of the Education Department of Liaoning Province, China

Received date: 2017-05-02; **Accepted date:** 2017-07-12

Corresponding author: WANG Zhi; Tel: +86-13591634456; E-mail: wangzhi8303@163.com

(编辑 王超)