

文章编号: 1004-0609(2006)11-1838-07

机械振动对消失模铸造镁合金组织及力学性能的影响^①

田学锋¹, 樊自田², 黄乃瑜²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 华中科技大学 塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 研究机械振动对消失模铸造 AZ91 合金微观组织和力学性能的影响, 并分析凝固过程中机械振动细化晶粒的机制。结果表明: 机械振动能显著地细化消失模铸造 AZ91 合金的组织, 合金组织由 α Mg 固溶体、沉淀 $Mg_{17}Al_{12}$ 和新相 $Al_{13}Mn_{12}$ 组成, 其铝锰相有别于不施加振动时的 $Al_{32}Mn_{25}$ 相; 机械振动较大幅度改善了合金的力学性能, 当激振力为 1.5 kN 时, AZ91 合金抗拉强度相对于不振动时提高 27%, 其合金力学性能最优; 而当激振力进一步增加时, 由于组织中存在着微观缩松, 强度有所降低。机械振动法通过增大过冷度、剪切力碎化枝晶和使枝晶臂熔断来细化晶粒。

关键词: AZ91 镁合金; 消失模铸造; 机械振动; 力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effect of mechanical vibration on microstructure and mechanical properties of lost foam casting magnesium alloy

TIAN Xuefeng¹, FAN Zitian², HUANG Naiyu²

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. State Key Laboratory of Plastic Forming and Die and Mould Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of mechanical vibration on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy were investigated via lost foam casting (LFC). The refining microstructure mechanism of the casting alloy under vibration force was also analyzed. The results show that mechanical vibration can produce finer dendrite in AZ91 alloy. The microstructure of AZ91 alloy via LFC consists of dominant α Mg and β $Mg_{17}Al_{12}$ as well as a new phase $Al_{13}Mn_{12}$ which is different from $Al_{32}Mn_{25}$ in the untreated AZ91 alloy via LFC. The mechanical vibration can also strongly improve the mechanical properties of AZ91 alloy. The value of tensile strength of AZ91 alloy produced under vibration force of 1.5 kN is increased by 27% compared to that under vibration force of 0 kN and the mechanical properties is ultimate. However, the strength of AZ91 alloy drops due to the presence of the microporosity in the casting when the vibration force is increased. Mechanical vibration produces finer dendrite by increasing the undercooling degree, breaking dendrite into pieces by shear stress and melting the secondary dendrite arm.

Key words: AZ91 magnesium alloy; lost foam casting; mechanical vibration; mechanical property

镁合金是最轻的工程结构材料, 具有比强度和比刚度高、导热导电性好、高阻尼减震和废料容易回收等特点, 广泛用于制备汽车和计算机的壳、盖

类零件, 以及运动器械、链锯、手动工具和家用器具等^[1-3]。但是由于 AZ91 合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相较脆, 且基体又属于滑移系较少的密排六方晶格, 使

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50275058)

收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-07-26

通讯作者: 田学锋, 讲师, 博士; 电话: 024-83687746; E-mail: tianxf@smm.neu.edu.cn

得镁合金力学性能比铝合金差, 因而对其性能改善是十分必要的。化学变质作为改善镁合金性能的最基本方法, 通常采用向熔体中加入 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 C_2Cl_6 等含碳物质, 这些物质分解并形成 Al_4C_3 作为异相成核基底^[4-7]。然而, $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 等盐类的分解温度较高, 这将会加剧合金的氧化, 未分解的盐类也会污染合金熔体。用 C_2Cl_6 变质熔体具有比 $MgCO_3$ 等盐类更显著的细化晶粒作用, 但变质时产生有毒物质 Cl_2 , 恶化了工作环境。另外, 利用这些含碳物质变质处理后, 随着静止时间的增加, 变质效果衰退较快(低温变质更为明显), 所以需要准确控制变质时间, 尽快进行浇注。这些含碳物质变质剂仍未达到人们期望的细化效果, 目前正吸引着一批材料工作者参与寻找新型变质剂的研究工作。

消失模铸造是一种近无余量、精确成型的铸造新技术。该技术采用无粘结剂的干砂造型, 减轻了砂型铸造时的环境污染, 并且良好的退让性减轻了镁合金热裂缺陷。此外, 泡沫模在浇注过程中的还原性气氛阻止了镁合金的燃烧, 保证了镁合金在铸造过程中的安全性, 同时也保证了镁合金熔体的洁净优质。实验研究表明, 镁合金的特点非常适合消失模铸造^[8-9]。本研究利用消失模铸造中专用的紧实振动台, 使镁液在动力学激励下生核, 并达到细化组织的目的。这是一种操作简便、成本低廉、无环境污染的物理变质方法。目前, 国内外一些研究者采用机械或超声振动设备, 已经展开了振动处理对合金凝固过程的研究工作^[10-13], 由于采用了专用的振动设备, 无疑增加了生产设备投资, 并且其研究对象大多针对铝合金, 尚未见到利用机械振动对 AZ91 合金进行物理变质的公开报道。因此, 本文作者在消失模铸造条件下, 采用机械振动改变 AZ91 合金的凝固组织形貌, 以达到提高合金力学性能的目的, 并进一步探索其变质机理。

1 实验

实验用 AZ91 合金锭化学成分如表 1 所示, 合金锭在坩埚电阻炉中熔炼(功率为 5 kW, 容量为 6 kg), 并用熔剂覆盖保护。待炉料全部熔化后, 将温度调整至 740 °C, 用多孔头吹氩精炼除气, 精炼后静止 10~15 min, 再调节温度至 710 °C。将熔体浇入直浇道(尺寸为 30 mm × 30 mm × 160 mm), 金属液随即汽化浇道和模样(尺寸为 145 mm × 20 mm × 20 mm), 一旦浇注完毕, 立即按设定好的激振力进

行振动, 直至试样完全凝固。浇注过程中真空度一直保持在 0.02 MPa, 完成后继续保持该真空度 5 min。实验中所用的振动台由两台振动电机提供激振原动力, 可以获得所需的水平和垂直方向的振动效果^[14]。通过振动电机两端的平衡块调节激振力大小, 所激振力大小依次为 0.5、1、1.5、2 和 2.5 kN。

表 1 AZ91 合金化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of AZ91 alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Si	Fe
9.207	0.628	0.291	0.045	0.004
Cu	Ni	Be	Mg	
0.003	0.001	0.001	Bal.	

在各种振动条件下浇注的 AZ91 合金试样经 5% 硝酸 + 酒精腐蚀后, 采用 MeF - 3 金相显微镜观察金相组织, 在 JXA8800R 型电子探针上进行相成分分析; 在 WE-100 型 60 t 万能材料试验机上进行拉伸实验, 拉伸试样尺寸标距长度为 80 mm, 标距直径为 10 mm, 拉伸速度为 1 mm/min; 在 KPE-3000 型布氏硬度计上测试硬度; 在 JB30A 型冲击试验机上进行冲击实验, 试样采用无缺口形式(10 mm × 10 mm × 55 mm), 采用 QUANTA400 型扫描电子显微镜观察断口形貌。

2 结果与分析

2.1 机械振动对 AZ91 合金微观组织的影响及组相的确定

图 1 所示为不同激振力大小下消失模铸造 AZ91 合金的组织形貌。由图可以看出, 在不进行机械振动时, 消失模铸造 AZ91 合金组织中初生相按枝晶形态生长, 晶粒较大且二次枝晶发达(图 1(a)); 当激振力为 1 kN 时, 枝晶开始发生部分碎化, 但仍有近乎完全枝晶可见(图 1(b)); 当激振力进一步增加时, 枝晶组织碎化更为明显(图 1(c)); 当激振力达到 2.5 kN 时, 枝晶大部分都发生了碎化, 二次臂很少见(图 1(d))。在消失模铸造 AZ91 合金中, 除存在体积分数最大的基体外, 还存在少量的沉淀相。从图中能够发现, 当激振力增大时, 沉淀相的形态几乎没有发生变化, 仍然主要分布于晶界处。在 AZ91 合金凝固过程中, 首先生成的基体相凝固范围较宽, 凝固时间较长, 所以在激振力的较长时间作用下使基体相发生碎化效果。在共晶

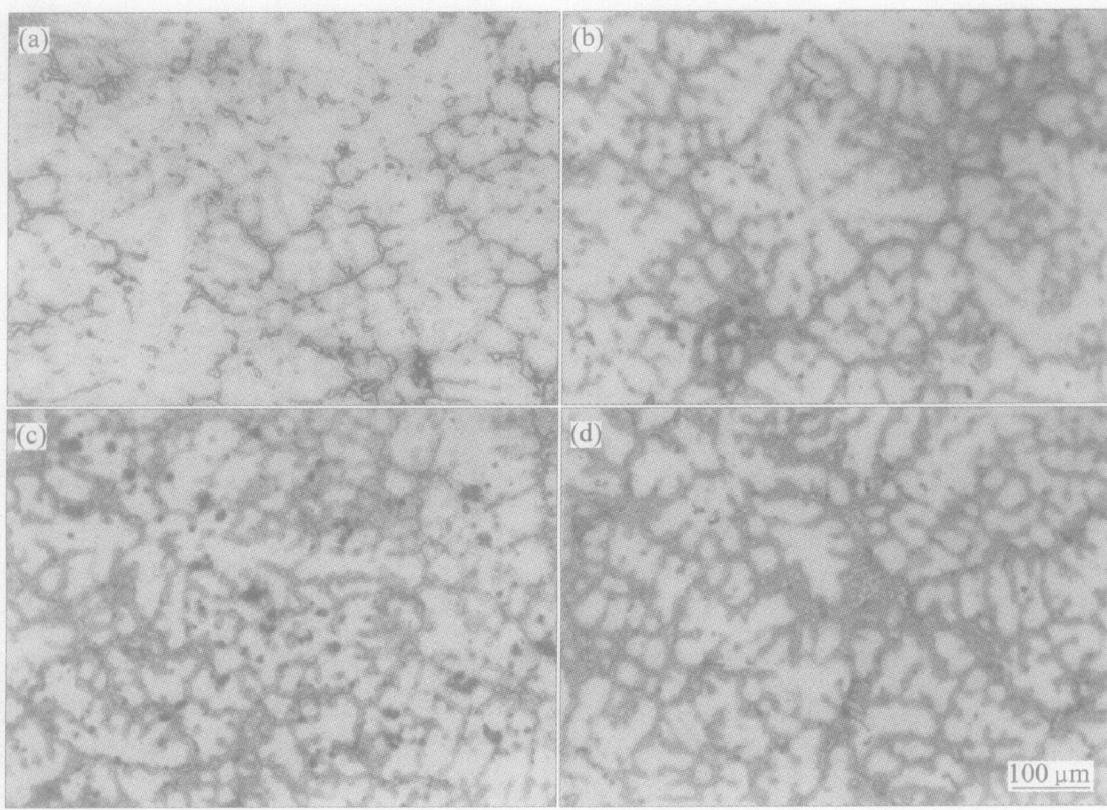


图 1 不同激振力时消失模铸造 AZ91 合金的微观组织

Fig. 1 Microstructures of AZ91 alloy via LFC under different vibration force

(a) -0 kN; (b) -1 kN; (c) -2 kN; (d) -2.5 kN

转变生成沉淀相时,由于共晶转变温度范围很小,使得激振力在沉淀相上发生作用效果甚微,所以机械振动对沉淀相改变较小,主要是对基体相的枝晶形态发生改变。

表 2 所示为用电子探针确定的图 2 中各相化学成分。分析表明,在不进行机械振动的消失模铸造 AZ91 合金组织中,合金相包括初生 α -Mg 相、共晶沉淀相 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 $Al_{32}Mn_{25}$ 组成。而在振动条件下,消失模铸态合金中沉淀相除了 $Mg_{17}Al_{12}$ 之外,另一沉淀相中 Mn 的摩尔分数与 $Al_{32}Mn_{25}$ 不同。可以看出,由于形成沉淀相,振动处理后试样基体中 Mg/Al 比(96.25/3.53)与合金的名义成分比略有不一致。沉淀相 $Mg_{17}Al_{12}$ 中的 Mg/Al 比(64.71/32.83)高于名义比 17/12,这是由于镁基体相的存在,使得电子探针分析时 $Mg_{17}Al_{12}$ 中镁含量偏高的缘故。另一个沉淀相富含 Al 和 Mn,该相中 Al/Mn 比(51.57/48.29=1.068)低于不进行振动时 AZ91 合金中 $Al_{32}Mn_{25}$ 相的 Al/Mn 比(52.65/41.06=1.282),这是一个新相,根据其 Al/Mn 比将该相为 $Al_{13}Mn_{12}$ 。在相变中一个合金相的形成既受到热力学因素的影响,又受到动力学因素的影响。热力学因素影响某个合金相变能否发生、方向如何,即

决定一个过程发生的可能性;而动力学因素则决定着过程发生的速率,即决定着一个过程发生的现实性。在一个相的形成过程中,新旧两相之间的化学自由能的降低是新相形成的驱动力,而新相的表面能及扩散能则为新相形成过程的阻力。如果驱动力大于阻力,新相能够形成;如果相变驱动力小于阻力,新相往往不能够形成,而形成一亚稳相。相对于静止状态下的近平衡凝固,激振力的存在使 AZ91 合金液体中存在许多微小的“空穴”^[15],这些“空穴”复合产生的附加压力使得合金的液态自由能发生了变化(影响热力学因素),另外,液体和固相之间的相对运动改变了晶体生长过程中的传质方式(影响动力学因素),这些因素的存在都促进了非平衡相变的发生及 $Al_{13}Mn_{12}$ 的形成。

2.2 组织细化机理

AZ91 合金在消失模铸造凝固过程中,其晶粒的形核和生长两个阶段都要受到机械振动的影响。当 AZ91 合金熔液振动时会在熔体中产生空化作用,形成了空穴,当空穴崩溃时,周围的液体必然填充进去,此时液体流动的动量将足以产生很高的压力,这种压力的增加会使合金的熔点温度提高。

表 2 图 2 中所示各相的化学成分(摩尔分数, %)

Table 2 Analyzed chemical composition of phases of AZ91 alloy shown in Fig. 2 (mole fraction, %)

Treatment state	Phase	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Si
Modification with C ₂ Cl ₆	Matrix	96.19	3.51	0.30			
	Mg ₁₇ Al ₁₂	63.39	34.58	2.03			
	Al ₃₂ Mn ₂₅	4.70	52.65	0.16	41.06	0.62	0.81
Mechanical vibration with 2 kN force	Matrix	96.25	3.53	0.22			
	Mg ₁₇ Al ₁₂	64.71	32.83	2.46			
	Al ₁₃ Mn ₁₂		51.57		48.29		0.14

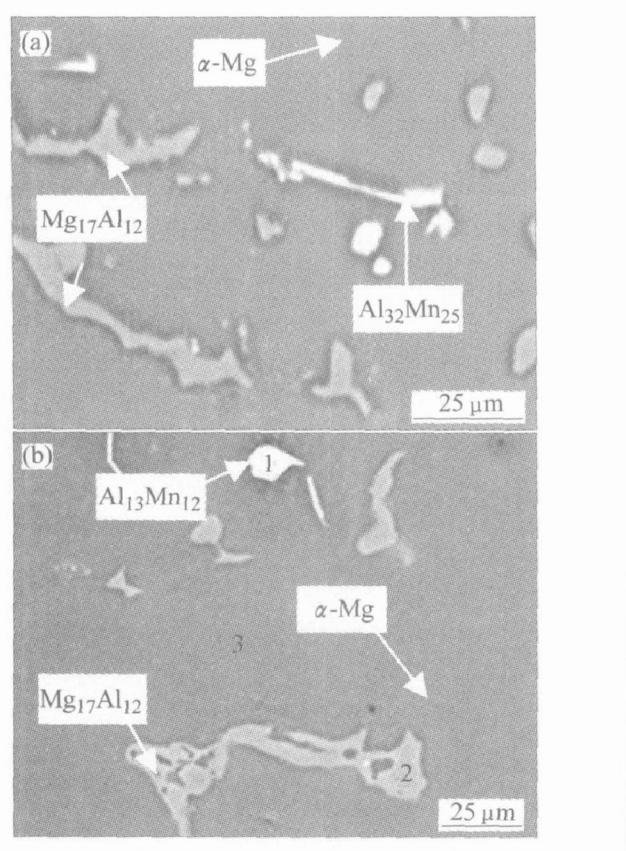


图 2 不同激振力条件下消失模铸态 AZ91 合金组织中相组成

Fig. 2 Phases of As-cast AZ91 alloy via LFC under different vibration forces
(a) -0 kN; (b) -2 kN

根据 Clausius-Clapeyron 公式^[16]:

$$\frac{\Delta T_p}{\Delta p} = \frac{T_m(V_2 - V_1)}{\Delta H_m} \quad (1)$$

式中 T_m 为常压下 AZ91 合金的熔点温度; Δp 为空化作用造成的压强改变值; ΔT_p 为 AZ91 合金熔点温度的改变; ΔH_m 为摩尔结晶潜热; V_1 为固态摩尔体积; V_2 为液态摩尔体积。

AZ91 合金在凝固时, 其体积是减少的, 由式 (1) 可知, 当压力增加时, 其熔点温度也要增加。在液体金属温度一定的情况下, 由于振动提高了金属

的熔点温度, 即提高了液相线平均温度, 从而提高了过冷度, 这势必造成自发核心数目的增多, 使晶粒细化。

另外, AZ91 合金在通常的凝固条件下呈树枝状生长, 树枝晶各个部分都具有不同的表面曲率, 利用热力学可以求出由于曲率所引起的平衡熔点的改变量 ΔT_r 为^[16]

$$\Delta T_r = - \frac{2\sigma T_m V_s K}{\Delta H} \quad (2)$$

式中 ΔH 为熔化热, V_s 为合金固相摩尔体积, K 为表面曲率, T_m 为合金特定成分下的熔点, σ 为枝晶的单位面积的表面能。由于在枝晶的端部、根部等处具有较大的曲率, 因而熔点变化较多, 而在枝晶的平滑部位, 由于曲率为零, 故熔点基本不变。在枝晶根部, 由于此处 $K < 0$, $\Delta T_r < 0$, 熔点下降。在 AZ91 合金凝固过程中, 金属液由于振动引起强迫流动, 当较高温度的金属液流过枝晶时, 由于枝晶各部分熔点不同, 使熔点较低的枝晶根部发生熔解, 造成枝晶熔断, 发生晶粒增殖。这种热紊流不仅带走已重熔的枝晶臂, 将其带到能够生长为新晶粒的地方, 而且也会减小温度梯度。此外, 随着凝固温度的下降, 液体在振动所造成的扰动作用下, 发生相对位移, 由于液体存在着粘性, 在液体各部分之间, 运动速度存在差异。这种“粘性剪切”特别在液体和正在长大的枝晶之间更为严重。晶粒之间的互相碰撞、磨损, 致使枝晶臂被剪切而折断、破碎与增殖, 也形成了许多细小晶粒。

2.3 力学性能

表 3 所列为消失模铸造 AZ91 合金力学性能随激振力的变化。由表可以看出, 激振力在 0.5~1.5 kN 以内时, 镁合金的抗拉强度是随激振力的增大而逐渐增大的, 与无振动时的镁合金相比, 分别增加了约 12% (0.5 kN)、20% (1.0 kN)、27% (1.5 kN)。当激振力达到 1 kN 时, 机械振动的变质效果

表3 不同处理条件下消失模铸造AZ91合金性能比较

Table 3 Mechanical properties of as-cast AZ91 alloy by different treatment states via LFC

Treatment state	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	ψ %	Hardness, HB	Impact toughness/(J·mm ⁻²)
Modification with C ₂ Cl ₆	101.49	156.43	2.36	54.5	6.8
Vibration with 0 kN force	99.31	130.11	1.95	53.5	4.3
Vibration with 0.5 kN force	101.55	146.34	2.53	54.5	5.5
Vibration with 1 kN force	102.80	156.89	2.61	55.0	5.7
Vibration with 1.5 kN force	104.62	165.61	2.88	54.3	9.8
Vibration with 2 kN force	103.12	165.45	2.76	55.0	10.2
Vibration with 2.5 kN force	101.77	159.87	2.45	54.5	8.8

开始优于C₂Cl₆化学变质。由此可见，凝固过程中的机械振动可使合金的强度有很大幅度的提高，对AZ91合金凝固前进行变质处理是十分必要的。当激振力为2.5 kN时，测得的AZ91合金抗拉强度有所减小，但仍比不振动时的抗拉强度有所提高。延伸率随激振力的变化规律与抗拉强度相似，AZ91合金经过振动后的延伸率比不进行任何变质处理时的有大幅度的提高，延伸率随激振力的增加而增大。激振力为1.5 kN时达到最大值较大时，随后延伸率呈下降趋势。当激振力为1.5 kN时，合金性能最好。

在AZ91合金消失模铸造凝固过程中施以机械振动时，随着激振力的增大，枝晶发生碎化，晶粒变小，从而造成晶界强化，合金强度提高，这就是为何激振力增加时合金强度提高的原因。但在激振力较大时(如2.5 kN)，合金的强度有所下降，这是合金的内部组织决定的。图3所示为激振力为2.5 kN时试样中心与边缘金相组织。由图可以看到，在试样中心部位沿着晶界分布着微观缩松，这些微观缩松严重地削弱了晶粒的结合强度，使合金的抗拉强度降低。与中心部位不同的是，边缘部位金相组织中没有观察到显微缩松，并且晶粒也更细小。在AZ91合金的消失模铸造过程中，试样边缘部位由于冷却速度快最先凝固，而中心部位最后凝固，需要有金属液的补缩。在较大的激振力作用下，金属液与已凝固枝晶发生较强的相对运动，使金属液难以进入待补缩的枝晶间，从而当合金凝固后，晶粒之间尚未补缩的空间就被遗留下来，因此形成了显微缩松。

2.4 扫描电镜断口形貌分析

图4所示为冲击断口SEM照片。由图可以看

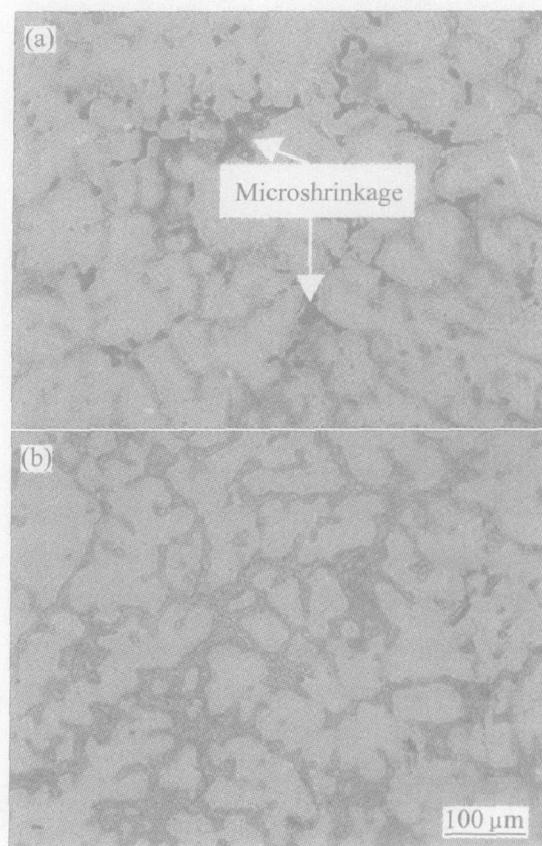


图3 激振力为2.5 kN时AZ91合金试样
不同部位微观组织

Fig. 3 Microstructures in different parts of AZ91 alloy specimen with 2.5 kN vibration force
(a) —Center; (b) —Margin

出，未施加激振力时AZ91合金常温冲击断口存在较大的解理面，表明断裂方式是以大解理为主的脆性断裂。断口处还可见有明显的河流花样，二次解理面较少且很小，说明断裂以一次解理为主。而当2 kN的激振力作用于AZ91合金凝固过程时，合金虽然也以解理形式断裂，但其解理面较小，并呈现

有撕裂的特性, 这说明机械振动改善了 AZ91 合金的显微组织, 因而合金的力学性能有较大幅度的提高。

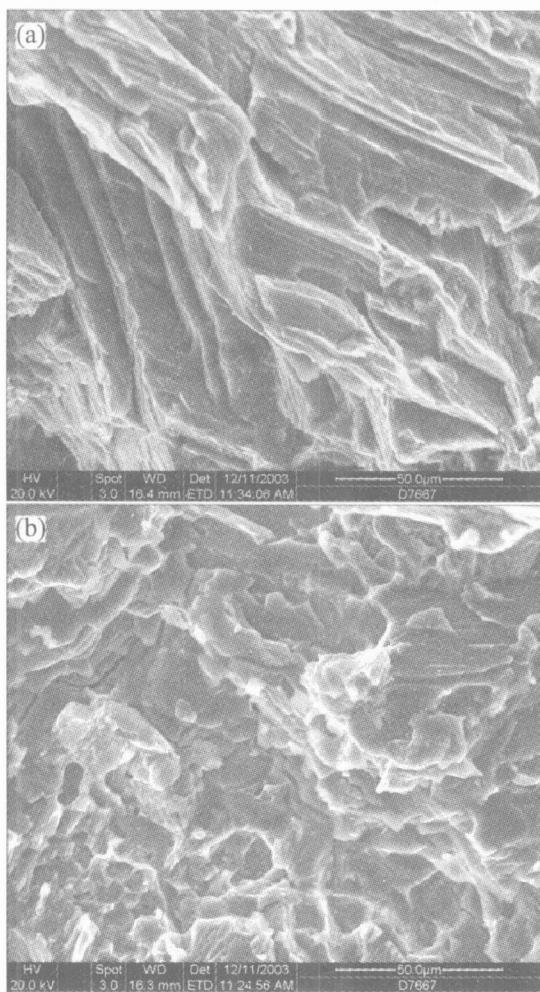


图 4 不同激振力下消失模铸造 AZ91 合金的断口 SEM 照片

Fig. 4 SEM fractographs of AZ91 alloy via LFC under different vibration forces

(a) —0 kN; (b) —2 kN

3 结论

1) 机械振动能显著细化消失模铸造 AZ91 合金的组织, 合金组织由 αMg 固溶体、沉淀 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 $\text{Al}_{13}\text{Mn}_{12}$ 相组成, 其铝锰相有别于不施加振动时的 $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{25}$ 相。

2) 机械振动法通过增大过冷度、碎化枝晶以及使枝晶臂熔断来细化晶粒。

3) 机械振动能较大幅度改善机械性能, 当激振力为 1.5 kN 时, 合金力学性能最优; 而当激振力进一步增加时, 由于组织中存在着微观缩松, 强度有所降低。

REFERENCES

- [1] Polmear L J. Magnesium Alloys and Applications[J]. Materials Science and Technology, 1994, 10(1): 38 - 42.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-applications-potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A302(1): 37 - 45.
- [3] Friedrich H, Schumann S. Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 276 - 281.
- [4] Yano E, Tamara Y, Motegi T, et al. Effect of pure carbon powder on grain refining of cast magnesium alloy AZ91[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001, 51(11): 599 - 603.
- [5] Tamura Y, Kono N, Motegi T, et al. Grain refining of cast Mg-Al alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(8): 395 - 399.
- [6] Aghion E, Bronfin B. Magnesium alloys development towards the 21th century[J]. Materials Science Forum, 2000(350 - 351): 19 - 28.
- [7] 张世军, 黎文献, 余琨. 添加含碳溶剂细化镁合金晶粒方法[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 22(4): 18 - 19.
ZHANG Shirjun, LI Wenxian, YU Kun. A method of adding carbon containing flux for refining Mg alloy grain[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2002, 22(4): 18 - 19.
- [8] 董选普, 樊自田, 黄乃瑜, 等. 镁合金消失模铸造的优势及关键[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, 23(4): 30 - 32.
DONG Xuanpu, FAN Zitian, HUANG Naifu, et al. Key issues and advantages of Mg alloy in lost foam casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2003, 23(4): 30 - 32.
- [9] Liu Z L, Hu J Y, Ding W J, et al. Evaluation of the effect of vacuum on mold filling in the magnesium EPC process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 120(1 - 3): 94 - 100.
- [10] Fisher T P. Effects of vibrational energy on the solidification of aluminium alloys[J]. British Foundryman, 1973, 66 (3): 71 - 83.
- [11] Pillai R M, Biju Kumar K S, Pai B C, et al. A simple inexpensive technique for enhancing density and mechanical properties of AFSi alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 146(3): 338 - 348.
- [12] Abur Dheir N, Khraisheh M, Saito K, et al. Silicon

- morphology modification in the eutectic Al-Si alloy using mechanical mold vibration [J]. Mater Sci Eng A, 2005, A393(1-2): 109-117.
- [13] 段海平, 冯弘, 赵清华. 机械振动对Sn-Sb合金 β 相的影响[J]. 铸造技术, 2004(9): 686-690.
DUAN Haiping, FENG Hong, ZHAO Qing-hua. Effect of mechanical vibration on β phase of Sn-Sb alloy[J]. Foundry Technology, 2004(9): 686-690.
- [14] 刘洪永, 樊自田, 黄乃瑜. 双电机消失模铸造振实台振动模式及效果[J]. 铸造, 2001, 50(11): 673-676.
LIU Hong-yong, FAN Zitian, HUANG Na-yu. Analysis on vibration modes and their effects of the compacting table excited by twin-motors in LFC[J]. Foundry, 2001, 50(11): 673-676.
- [15] 李英龙, 李宝绵, 刘永涛, 等. 功率超声对Al-Si合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 719-722.
LI Ying-long, LI Bao-mian, LIU Yong-tao, et al. Effect of high-intensity ultrasonic on structures and properties of Al-Si alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 719-722.
- [16] Flemings M C. Solidification Processing[M]. New York: McGraw-Hill Inc, 1974: 265-267.

(编辑 何学锋)