

文章编号: 1004-0609(2004)11-1844-06

含 Ca 及 Si 镁合金的显微组织及力学性能^①

艾延龄, 罗承萍, 刘江文, 黄雁飞

(华南理工大学 机械工程学院, 广州 510641)

摘 要: 采用光学显微镜、扫描和透射电子显微镜研究了含 Ca、Si 镁合金的显微组织特征。铸态下, 仅含 Ca 的镁合金主要由镁基体和晶界离异共晶组织($Mg + Mg_2Ca$)组成; 加入约 0.5% (质量分数) Si 后, 晶界离异共晶组织消失, 在晶界附近及晶内形成弥散分布的细小点状(球状)、针状和粗块状 $CaMgSi$ 相; 当含 Si 量较高(约 1.0%)时, 出现中国字形(针状)的 Mg_2Si 相。固溶时效后, 只含 Ca 的镁合金中晶界处离异共晶组织消失, 代之以长大了的颗粒状 Mg_2Ca 相; 而 $Mg-Ca-Si$ 合金的固溶时效组织较铸态无明显变化。对合金常温和高温短时拉伸性能也作了初步探讨。

关键词: 镁钙合金; Mg_2Ca ; $CaMgSi$; Mg_2Si ; 力学性能

中图分类号: TG 113.12; TG 146.2⁺2

文献标识码: A

Microstructure and mechanical properties of magnesium alloys containing Ca and Si

AI Yan-ling, LUO Cheng-ping, LIU Jiang-wen, HUANG Yan-fei

(College of Mechanical Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The microstructure of magnesium alloys containing Ca and Si were investigated using optical microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscopes. The as-cast Mg-Ca alloy containing only Ca is composed of Mg matrix and divorced eutectic ($Mg + Mg_2Ca$) formed along the grain boundaries. With about 0.5% Si (mass fraction) added to the Mg-Ca alloy to produce Mg-Ca-Si alloys, no grain boundary divorced eutectic is formed any more, instead, dispersive dot-like, needle-like or discrete lump-like $CaMgSi$ compounds are formed at the grain boundaries and within the grains. When the Si content is further increased to about 1.0%, Chinese-character-like (needle like) Mg_2Si compounds are formed in addition to the $CaMgSi$ ones. After solution-ageing treatment, the divorced eutectic ($Mg + Mg_2Ca$) along the grain boundaries of Mg-Ca alloy containing only Ca disappears, where the grown-up granular Mg_2Ca was found instead, whereas no evident change of microstructure could be found in Mg-Ca-Si alloys. The room temperature tensile properties and elevated temperature transient tensile properties of alloys were also investigated.

Key words: Mg-Ca alloy; Mg_2Ca ; $CaMgSi$; Mg_2Si ; mechanical properties

镁是目前能够实际应用的最轻的金属结构材料^[1], 它具有密度小, 比强度和比刚度高, 减震性和切削加工性好, 良好的铸造性等优点。近年来, 随着汽车产业、航空航天及其它行业对轻量化的需求不断增加, 镁合金的研究和应用得到了较快的发

展。尤其是汽车产业, 为了减少能耗与尾气排放, 提高性能, 选择密度更小的镁合金以减轻整车的质量就显得非常重要^[2-4]。目前, 限制镁合金在汽车上应用的主要障碍之一是它的耐热性较差。对于汽车上常用的镁合金 AZ91D 来说, 当使用温度在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171027); 广东省自然科学基金重点资助项目(013005)

收稿日期: 2004-05-25; 修订日期: 2004-09-16

作者简介: 艾延龄(1973-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 艾延龄; 电话: 020-87111317; 传真: 020-87111317; E-mail: aiyanning@tom.com

120 ℃以上时, 其力学性能迅速恶化。而现有的耐热镁合金, 由于一般含有较贵重的金属元素, 暂时无法大规模应用于普通汽车。因此, 开发新型耐热镁合金已成为目前镁合金研究的一个重点。已有文献报道, 在镁铝或镁锌合金基础上加入 Ca、Si 或 IV、V 族元素如 Sn、Sb 等, 对镁合金的耐热性能有较大的提高^[5-10]。但是到目前为止, 在不含 Al 的镁合金中关于 Ca 和 Si 合金化作用的研究还很少报道。为了开发出全新的耐热镁合金, 并从理论上探讨 Ca、Si 影响镁合金耐热性能的机制, 本文作者对含 Ca、Si 镁合金的显微组织特征和力学性能作了初步的探讨。

1 实验

合金在气体保护的中碳钢坩埚炉中熔炼, 保护气体为 0.5% SF₆+ 99.5% CO₂ 混合气体。原材料中, 镁和钙以纯金属的方式加入, 其纯度(质量分数)为镁: 99.9%、钙: 99.9%。硅和锆以中间合金的方式加入, 其中镁硅中间合金成分为 Mg-10.27% Si, 而镁锆中间合金为 Mg-7.79% Zr。合金于 720 ℃熔炼, 保温 30 min 后, 充分搅拌, 然后于 680 ℃浇入预热到 200 ℃的低碳钢金属模中。采用化学分析法分析所得合金的成分。合金的名义成分和实测成分列于表 1。由实测成分可知, 熔炼过程中真正加入镁合金中的锆非常少, 几乎可以忽略, 因而在后面的讨论中, 将忽略锆的影响。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Compositions of alloys
(mass fraction, %)

Alloy	Nominal				Analyzed			
	Ca	Si	Zr	Mg	Ca	Si	Zr	Mg
I	1.0		0.3	Bal.	1.30		0.026	Bal.
II	1.0	0.5	0.3	Bal.	1.24	0.73	0.009	Bal.
III	1.0	1.0	0.3	Bal.	0.99	1.19	0.011	Bal.

对 3 种合金均采用 475 ℃, 48 h 固溶, 水淬, 然后于 175 ℃时效 12 d 的热处理工艺。固溶处理在普通箱式炉中进行, 为了防止氧化, 将试样放入盛满氧化镁的容器中进行加热; 时效在盛满二甲基硅油的坩埚中进行, 时效后空冷至室温。合金的显微组织观察在 Olympus PME3 金相显微镜、LEO-1530 型扫描电镜(SEM)和 JEM100CX II 120 kV、Philip CM300 透射电子显微镜(TEM)上进行。金相

和扫描试样用 50% H₃PO₄+ 50% 甲醇浸蚀, 透射电镜(TEM)薄膜试样用电解双喷的方式制备, 电解双喷液的组成为: 氯化锂 5.3g+ 高氯酸镁 11.2 g+ 2-丁氧基乙醇100 mL+ 甲醇 500 mL, 工作温度-25 ℃; 采用 CMT5105 型微机控制电子万能试验机测试合金的常温和高温拉伸性能。常温拉伸采用片状拉伸试样, 试样的尺寸为: 40 mm×12.5 mm×4 mm; 高温短时拉伸的测试温度为 200 ℃, 采用圆棒状标准拉伸试样, 尺寸为: d10 mm×50 mm。试样经固溶处理后才加工, 加工后再时效。

2 实验结果

2.1 显微组织

金相观察结果(图 1)表明, 铸态下合金 I 主要由 Mg 基体和沿晶界连续分布的组织组成(图 1(a)); 在合金 I 的基础上加入 Si 以后(合金 II、III), 沿晶界分布的相消失, 代之以在晶界附近和晶内弥散分布的细小点状(球状)和针状相, 同时在晶粒内部形成粗大块状相(图 1(b), 1(c))。经过固溶时效处理后, 合金 I 中沿晶界连续分布的相显著减少, 晶界上只剩下少量离散分布的颗粒(如图 1(d)所示)。合金 II 在固溶过程中变化最明显的是针状相, 相当多的针状断成短的颗粒, 原来就是颗粒(点状)的相似乎有一定的粗化, 而粗大块状变化不是太明显(图 1(e))。合金 III 中存在较多粗化较明显的组织, 从其形貌判断, 应该是铸态下呈中国字型的 Mg₂Si 相, 其点状相的粗化似乎也较合金 II 明显(图 1(f))。无论是合金 II 还是合金 III, 其针状相都具有球化的趋势, 这一点从针状析出相两头的粗化可以看出(如图 1(e)、1(f)中箭头所示)。对于合金 II、III 的物相鉴定, 作者已经在前期工作^[11]中有过详细的讨论, 其结果是: 合金 II、III 中的点状和块状相都是 CaMgSi 相, 合金 II 中的针状相基本上是 CaMgSi 相, 合金 III 中的针状相即有可能是 CaMgSi 相, 也有可能是呈“汉字形”的 Mg₂Si 相。本研究的重点将放在分析合金 I 的显微组织及力学性能特点。

扫描电镜的背散射成像结果表明, 铸态下合金 I 沿晶界分布的相具有相当的宽度, 从物相的亮度来看, 似乎不是单一的物相(如图 1(a)中的插图所示); 固溶时效后晶界处的物相无论从形貌还是分布来说与铸态都有显著的区别, 作者判断其已经是单一的 Mg₂Ca 相, 同时晶内出现大量非常细小的二次 Mg₂Ca 相(如图 1(d)中插图所示, 其中的

Mg_2Ca 在抛光过程中已经剥落)。

透射电镜分析结果表明(图 2), 铸态合金 I 中晶界处是 $(\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca})$ 两相组成的组织。 Mg 和 Mg_2Ca 都是密排六方结构, Mg 的晶格常数 $a = 0.3209 \text{ nm}$, $c = 0.5211 \text{ nm}$; Ca 的晶格常数是 $a = 0.6328 \text{ nm}$, $c = 1.0140 \text{ nm}$ 。由图 2(a), 2(c) 看出, 晶界处 $(\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca})$ 中的 Mg_2Ca 被优先腐蚀, 其中右侧试样穿孔边沿(较薄)附近, 大部分的 Mg_2Ca 已被优先腐蚀掉, 剩下的只是 Mg , 而在左侧区域内, 由于试样较厚而“容纳”了较多的 Mg_2Ca 颗粒。图 2(a) 所示为 Mg_2Ca 的暗场像, 图 2(b) 所示则为相应的选区电子衍射花样 $[\bar{1}100]_{\text{Mg}}/[\bar{3}302]_{\text{Mg}_2\text{Ca}}$, 图 2(a) 的暗场像便是用其中的 $(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{Mg}_2\text{Ca}}$ 衍射斑点生成的。图 2(d) 所示为在图 2(b) 的基础上稍微倾转试样后得到的镁基体 $[\bar{1}100]_{\text{Mg}}$

花样。需要指出的是, 图 2(b) 中斑点 A、B 是 $(0002)_{\text{Mg}}$ 产生的二次衍射斑, 而斑点 C 则是 $(0002)_{\text{Mg}}$ 产生的二次衍射斑。图 2(c) 所示的暗场像便是用图 2(d) 中的 $(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{Mg}}$ 衍射斑点生成的。从 Mg_2Ca 的暗场像(图 2(a)) 看出, 晶界组织中的 Mg_2Ca 几乎全部变亮; 而镁的暗场像(图 2(c)) 显示, 共晶体中的 Mg 与其右侧相邻的 Mg 晶粒同时变亮, 表明二者保持相同的晶体学位向关系, 换言之, 晶界中的 Mg 是在相邻 Mg 晶粒的基础上以“外延生长”方式生成的。固溶时效后, TEM 分析表明, 沿晶界分布的颗粒相确实是单一的 Mg_2Ca 相, 图 2(e)、2(f) 所示为合金 I 固溶时效后晶界处 Mg_2Ca 的形貌及其衍射花样, 其中图 2(f) 所示为图 2(e) 中晶界处颗粒状的 Mg_2Ca 的选区衍射花样, 其晶带轴是 $[02\bar{2}1]$, 图 2(e) 所示为图 2(f) 中带圆圈的

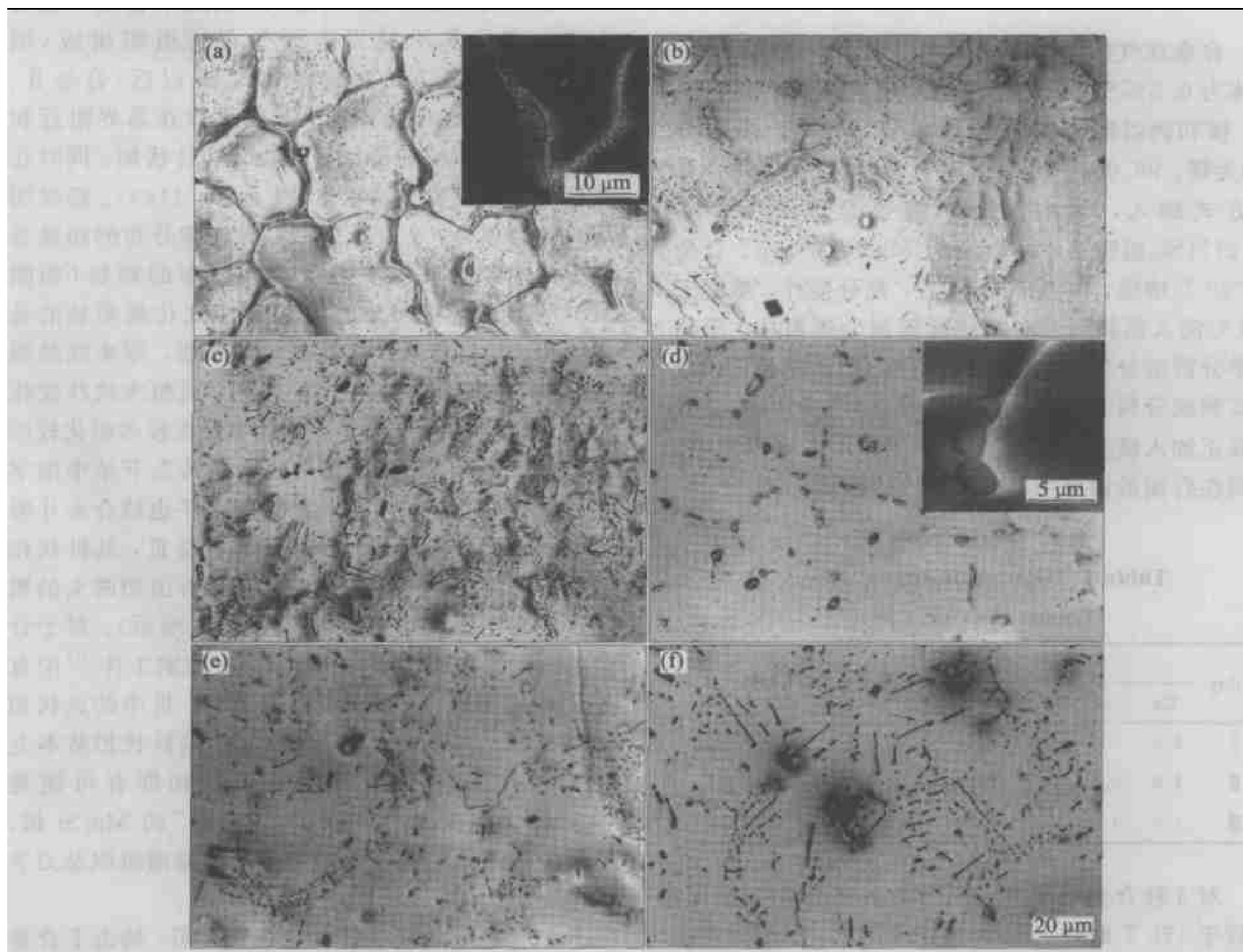


图 1 合金 I、II、III 的显微组织

Fig. 1 Microstructures of alloy I, II and III

(a) —Alloy I (as cast); (b) —Alloy II (as cast); (c) —Alloy III (as cast);
(d) —Alloy I (aged); (e) —Alloy II (aged); (f) —Alloy III (aged)

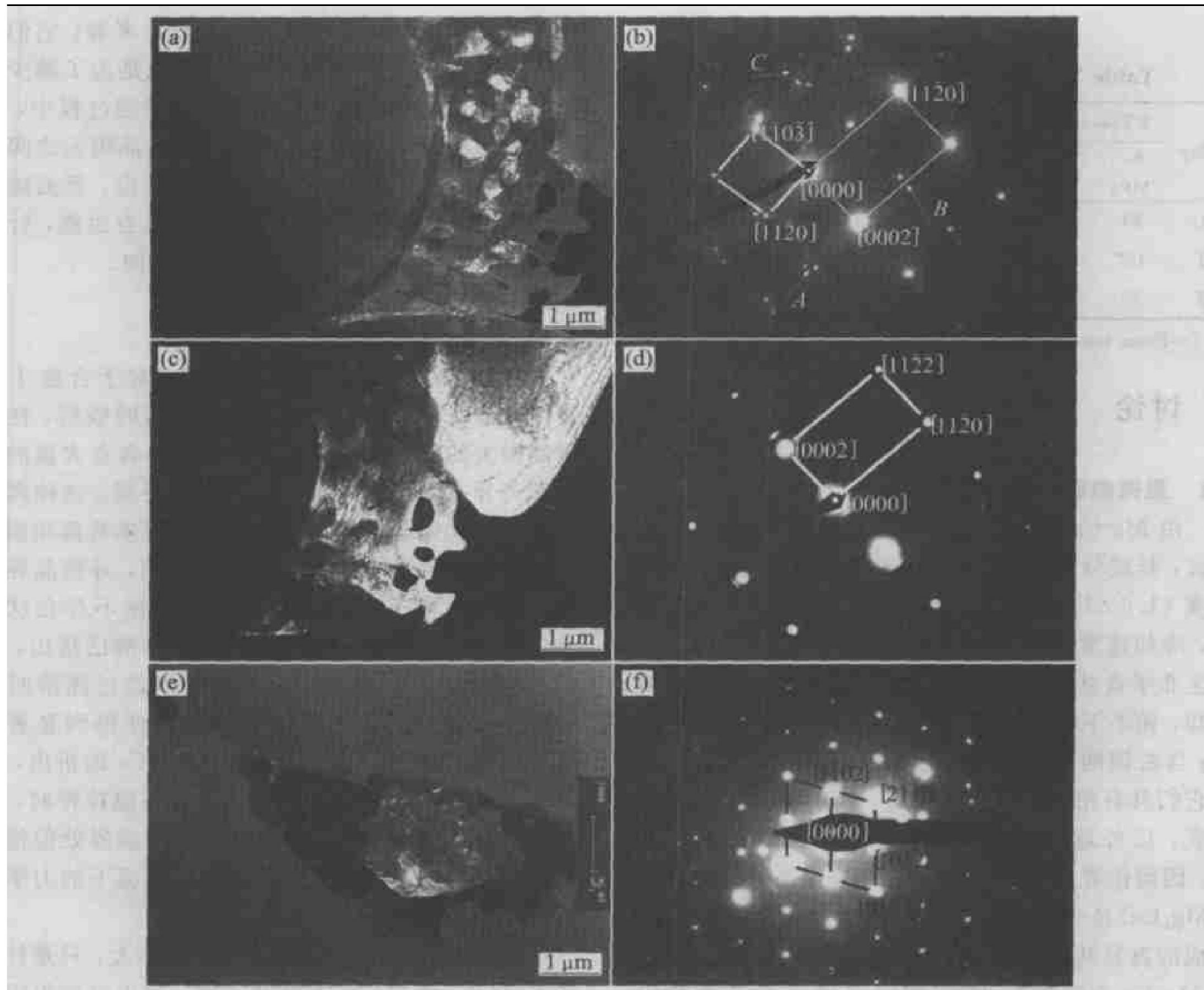


图 2 合金 I 中晶界物相的 TEM 像及电子衍射花样

Fig. 2 TEM images and electron diffraction of grain boundary phases in alloy I

- (a) —Dark-field image of Mg_2Ca in eutectic (as cast);
- (b) —Diffraction pattern of Mg_2Ca in eutectic ($B = [\bar{3}302]$);
- (c) —Dark-field image of Mg in eutectic (as cast);
- (d) —Diffraction pattern of Mg in eutectic ($B = [\bar{1}100]$);
- (e) —Dark-field image of Mg_2Ca in grain boundary (aged);
- (f) —Diffraction pattern of Mg_2Ca in grain boundary ($B = [0221]$)

衍射斑($01\bar{1}4$)生成的暗场像, Mg_2Ca 周围的孔洞是电解双喷过程中 Mg_2Ca 及与基体接触的界面被优先腐蚀的结果。结合电镜和金相观察的结果, 可以肯定固溶时效后, 晶界处的颗粒应该是单一的 Mg_2Ca 。

2.2 合金的力学性能

表 2 列出了各种合金铸态下的室温力学性能, 以及固溶时效态下的室温拉伸和高温(200 °C)短时拉伸性能。由表 2 可以看出, 铸态合金 I 的常温力

学性能比较差, 特别是其延伸率相当低; 加入少量硅后的合金 II, 其拉伸性能和延伸率同时得到提高, 但是当硅含量进一步增加时, 得到合金 III, 其抗拉强度及延伸率又同时下降。固溶时效后, 合金 I 的室温抗拉强度和延伸率都大幅度增加, 而合金 II 室温下延伸率虽然有较大的增加, 但抗拉强度的增加并不明显, 反而是合金 III 的抗拉强度和延伸率都得到了较大的提高, 其强度与合金 II 的水平相当, 但延伸率较低。经过固溶时效后, 合金 I 表现出较好的高温短时拉伸性能, 其抗拉强度和延伸率

都远优于合金 II; 合金 III 的高温性能太差, 没有将其数据列入。

表 2 合金的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of alloys

Alloy	RT (as cast)		RT (aged)		200 °C (aged)		
	σ_b /	δ /	σ_b /	δ /	σ_b /	$\sigma_{0.2}$ /	δ /
	MPa	%	MPa	%	MPa	MPa	%
I	84	2.0	133.6	1.73	125	94	28
II	127	5.6	134.0	5.5	80	54	17
III	95	2.7	137.0	2.75			

RT—Room temperature.

3 讨论

3.1 显微组织的形成机制

由 Mg-Ca 合金二元相图^[12]可知, 对于合金 I 而言, 其成分点 (1.3% Ca) 小于 Ca 在镁中的最大固溶度 (1.6% Ca), 但是由于合金采用的是金属模冷却, 冷却速度很快, 属于非平衡凝固, 因而仍然能发生非平衡共晶反应。从前面 TEM 的观察和分析可知, 铸态下合金 I 晶界处的组织中, 共晶体中的 Mg 与右侧的先共晶 Mg 晶粒暗场像同时变亮, 表明它们具有相同的晶体学位向, 其中前者以后者为基底, 以外延生长的方式生长, 成为后者的一部分。因而作者认为铸态下合金 I 晶界处的组织 (Mg+Mg₂Ca) 是非平衡凝固条件下以离异共晶的形式形成的离异共晶组织。在做 Mg₂Ca 暗场时, 晶界处的 Mg₂Ca 全部变亮 (如图 2(a) 所示), 这有两种可能: 一种是晶界处的 Mg₂Ca 是同一晶粒长成的类似于珠光体组织的组织 (形态不同); 另一种可能是离异共晶组织中 Mg₂Ca 与 Mg 具有一定的位向关系, 共晶组织形成时, 虽然有多个 Mg₂Ca 晶核, 但最终长成具有相同的位向的晶粒。非平衡凝固的离异共晶组织是不稳定的, 固溶时效后, 晶界处离散分布的相很容易长成单一的 Mg₂Ca 相 (图 1(d)、图 2(e)), 而且晶界处的结合要比铸态下好得多。对比铸态和固溶时效态组织, 在固溶过程中无论镁还是钙都应该存在非常大规模的扩散行为。

合金 II、III 的铸态组织与合金 I 的最大差别是 (Mg+Mg₂Ca) 晶界离异共晶的消失, 代之以形成了具有不同形态 (细小点状 (球状), 针状和粗大块状) 的中间相 CaMgSi 和 Mg₂Si。关于这些中间相的生成机制已在前期工作^[11]中讨论过。简单地说, 它们是基于 (Mg-Mg₂Si-CaMgSi) 三元相图的先共晶和共晶反应的产物。

虽然铸态组织中形成的 CaMgSi 和 Mg₂Si 是比较稳定的 (固溶时不溶解), 但从固溶时效组织中某些共晶组元从针状断裂成球状的现象来看, 它们有进一步稳定化的趋势。针状相的形成是为了减少共晶本形成过程中的畸变能。在高温固溶过程中, 由于应力松弛及扩散行为的加剧, 各共晶组元之间的制约减弱, 畸变能的影响退居次要地位, 界面能转而成为主导因素。为了减少系统的总自由能, 针状 CaMgSi 和 Mg₂Si 有较明显的球化倾向。

3.2 力学性能

从力学性能的数据可以看出, 对于合金 I 而言, 铸态下其力学性能较差, 但固溶时效后, 性能得到很大的提高。铸态下合金 I 晶界含有大量的非平衡离异共晶组织, 晶界相对来说要宽。这种离异共晶组织无论从其形态和晶体学特征来看都相似于晶界区域附近形成的不连续析出组织, 导致晶界脆化和力学性能下降^[12]; 其力学性能比不存在这种晶界离异共晶的合金 II、III 还要差。前已指出, 这种晶界离异共晶是非平衡的, 所以经过固溶时效后, 会大部分消失, 使合金的强韧性得到显著提高。此外, 时效后晶内少量二次 Mg₂Ca 的析出, 对提高合金力学性能也起一定作用。高温拉伸时, 正是由于晶界处颗粒相的存在, 阻止了晶界处位错的滑移和晶界的滑动, 从而使合金在高温下的力学性能保持较高的水平。

合金 II 经固溶时效后组织变化不大, 只是针状的 CaMgSi 和 Mg₂Si 有球化趋势, 使由这些组织引起的内应力及微观缺陷得到部分消除, 因而相对于铸态来说, 其力学性能有少量改善。合金 III 的显微组织与合金 II 的类似, 只是因为生成较多的针状 (中国字形) Mg₂Si 而使其内部可能形成更多的应力集中和显微裂纹, 所以其力学性能比合金 II 的低。由于合金 II、III 的显微组织中均不存在像合金 I 那样的晶界颗粒相, 所以其高温拉伸性能比后者的差是可以理解的。

4 结论

1) Mg-Ca 二元合金 I 的铸态组织由作为基体的先共晶相 Mg 和沿晶界分布得晶界离异共晶体 (Mg+Mg₂Ca) 组成。加入 Si 后, 在合金 II 和合金 III 中, 晶界离异共晶消失, 代之以在晶界附近和晶内形成了 3 种共晶组元相: 细小点状 (球状), 针状相和粗大块状相。

2) 合金 I 经固溶、时效处理后, 晶界离异共晶基本消失, 晶界处只剩下颗粒状的 Mg_2Ca , 合金 II、III 经固溶、时效处理后组织变化不大, 只是发生了针状共晶组元相 $CaMgSi$ 和 Mg_2Si 的粗化和局部球化, 使组织内由针状相引起的应力集中和显微缺陷基本消除。

3) 铸态下合金 I 的常温力学性能比较差, 但固溶时效后, 其性能大幅度提高; 铸态下合金 II 的力学性能全面优于合金 I, 但其固溶、时效后性能提升不大; 铸态下合金 III 力学性能与合金 I 的相当, 固溶、时效后与合金 II 时效态性能接近, 但仍低于合金 I 的时效态性能。各合金的高温拉伸性能按合金 I、II、III 顺序降低, 其中合金 I 远优于合金 II、III。

4) 晶界离异共晶的形成是铸态合金 I 常温力学性能差的根本原因。铸态合金 II、III 中, 由针状共晶组元相 $CaMgSi$ 和 Mg_2Si 引起的应力集中和显微缺陷, 对力学性能有负面影响, 但由于不存在晶界离异共晶, 其常温力学性能仍比合金 I 的高。固溶、时效后, 由于离异共晶的基本消除(合金 I), 或由于针状相的局部球化以及应力集中和显微缺陷的基本消除(合金 II、III), 各合金的常温拉伸性能均有所提高。由于合金 II、III 中不存在晶界颗粒相, 所以其高温拉伸性能均比合金 I 的差。

REFERENCES

- [1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application potential [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302: 37-45.
- [2] Jambor A, Beyer M. Technical report: New car-new materials [J]. *Materials & Design*, 1997, 18(416): 203-209.
- [3] 刘正, 王越, 王光中, 等. 镁基轻质材料的研究与应用 [J]. *材料研究学报*, 2000, 14(5): 449-456.
LIU Zheng, WANG Yue, WANG Guang-zhong, et al. Developing trends of research and application of magnesium alloys [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, 14(5): 449-456.
- [4] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg 合金的最新发展及应用前景 [J]. *金属学报*, 2001, 37(7): 673-685.
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Recent development and application of magnesium alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(7): 673-685.
- [5] Pekgulerguz M O, Renand I. Creep resistant in Mg-Al-Ca casting alloy [A]. Kaplan H, Hryn J, Clow B. *Magnesium 2000 Symposium* [C]. Nashville: TMS, 2000. 279-284.
- [6] Pekgulerguz M O, Baril E. Creep resistant magnesium diecasting alloys based on alkaline earth elements [J]. *Materials Transaction*. 2001, 42(7): 1258-1267.
- [7] Horie T, Iwahori H, Seno Y, et al. Development of high creep resistant magnesium alloy strengthened by Ca addition [A]. Kaplan H, Hryn J, Clow B. *Magnesium Technology* [C]. Nagakute Aichi: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. 361-369.
- [8] Bronfin B, Katsir M, Aghion E. Preparation and solidification features of AS21 magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302: 46-50.
- [9] YUAN G Y, LIU Z L, WANG Q D, et al. Microstructure refinement of Mg-Al-Zr-Si alloys [J]. *Materials Letters*, 2002, 56: 53-58.
- [10] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1): 55-60.
SUN Yang-shan, WEN Kun-zhong, YUAN Guang-yin. Effects of Sn addition on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(1): 55-60.
- [11] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. *Collection of binary phase diagram* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [12] Talach-Damanska M, Zieba P, Pawlowski A, et al. Practical aspect of discontinuous precipitation and dissolution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80: 476-481.

(编辑 陈爱华)