

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 0956- 05

耐热 Mg-Zn-Si-Ca 合金的显微组织和力学性能^①

宋海宁, 袁广银, 王渠东, 朱燕萍, 丁文江
(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

[摘 要] 开发了一种新型的 Mg-Zn-Si-Ca 合金, 研究了新合金的组织与力学性能之间的关系。研究表明, Mg-6Zn-1Si 合金有较好的综合力学性能。但是由于合金中的主要强化相 Mg₂Si 呈粗大的汉字状, 分布于晶界周围, 在受到应力作用时, 这种汉字状相与基体的界面处容易产生微裂纹, 降低合金的抗拉强度、塑性等力学性能。在 Mg-6Zn-1Si 合金中加入微量 Ca 后, 合金的组织得到明显细化, 并使 Mg₂Si 强化相形貌由粗大的汉字状转变为细小、弥散分布的颗粒状。由于显微组织的改善, 使得 Mg-6Zn-1Si 合金的室温和高温力学性能均有一定的提高。

[关键词] Mg-Zn-Si-Ca 合金; 显微组织; 力学性能

[中图分类号] TG 146. 22

[文献标识码] A

镁的密度小, 比强度和比刚度高, 是可以作为结构材料的最轻的工业元素。随着人们对能源和环保的日益关注, 镁合金的应用也越来越广泛, 对镁合金的研究开发也越来越引起人们的重视。但由于镁合金的高温力学性能低, 尤其是当服役温度超过 120 ℃后, 一般镁合金的强度和抗蠕变性能都大幅度下降^[1, 2]。因此, 开发新型镁合金是该领域中的一个重要研究方向^[3~ 8]。目前国内外对 Mg-Al 系合金的力学性能研究较多, 而对 Mg-Zn 系合金则研究较少, 特别是对含 Si 的 Mg-Zn-Si 合金的研究更为少见。作者从三元 Mg-Zn-Si 基合金入手, 通过添加 Ca 进行合金化, 开发了一种 Mg-Zn-Si-Ca 四元合金, 并系统研究了 Mg-Zn-Si-Ca 四元合金的显微组织和力学性能之间的关系。

1 实验方法

6 种合金均在改制的井式坩埚炉中熔炼, 坩埚

容量约为 8 kg, 采用 0. 5% (体积分数) SF₆+ CO₂ 混合气体保护。主要原料纯度为: Mg 99. 98%, Zn 99. 9%, Si 100%, Ca 100%。所得合金成分列于表 1。合金分为 2 种类型: 第 1 类不含 Ca, 区别在于 Zn 的含量不同, 目的是进行成分初选, 确定 Zn 的含量; 第 2 类合金中, Mg, Zn, Si 含量均相等, 主要区别是改变了 Ca 的含量, 目的在于观察 Ca 对合金的组织及其室温和高温力学性能的影响。

配制合金前各种原料都被预热至 250 ℃。Si 在 730 ℃左右加入, 并保温 30 min 以上, 浇铸前适量搅拌几次, 以确保 Si 完全熔入合金当中。静置后浇铸到金属型铸模中^[3]。铸锭经线切割加工成片状拉伸试样。试样的标距尺寸为 15 mm × 3. 5 mm × 2 mm。常温和高温拉伸实验都在 SHIMADZU AG- 100 kN A 型岛津实验机上进行, 拉伸速度为 1 mm/ min, 高温拉伸的温度选择为 150 ℃。试样的显微组织采用光学显微镜观察, 拉伸断口形貌观察

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass fraction, %)

Alloy code	Designed Composition				Analyzed composition			
	Zn	Si	Ca	Mg	Zn	Si	Ca	Mg
1	4	1		Bal.	3. 95	0. 85		Bal.
2	6	1		Bal.	6. 16	0. 86		Bal.
3	8	1		Bal.	8. 10	0. 87		Bal.
4	6	1	0. 25	Bal.	6. 16	0. 86	0. 21	Bal.
5	6	1	0. 50	Bal.	6. 16	0. 86	0. 37	Bal.
6	6	1	1. 00	Bal.	6. 16	0. 86	0. 83	Bal.

[基金项目] 教育部重大攻关资助项目(00- 013) [收稿日期] 2001- 12- 21; [修订日期] 2002- 04- 04

[作者简介] 宋海宁(1974-), 男, 硕士研究生。

及颗粒相成分分析在带有能谱仪的扫描电镜 (SEM) Philip-505 上进行。

2 实验结果

2.1 Zn 含量的确定

对 1~3 号合金制得的拉伸试样进行拉伸实验, 结果如图 1 所示。可以看出, 无论室温还是 150 °C 条件下, $\text{Mg}-x\text{Zr}-1\text{Si}$ 合金的 σ_b , $\sigma_{0.2}$ 都随着 Zn 含量的增加而提高, 而延伸率则随着 Zn 含量的增加而降低, 尤其是 Zn 含量大于 6% 时, 延伸率下降明显, 而且由于随 Zn 含量的增加, 镁合金的热裂倾向也增大^[9, 10], 综合以上因素, 最终把 $\text{Mg}-x\text{Zr}-1\text{Si}$ 三元合金的 Zn 含量定在 6%。以下实验, 均是在 $\text{Mg}-6\text{Zr}-1\text{Si}$ 合金基础上进行。

2.2 合金的组织

图 2 所示为 $\text{Mg}-6\text{Zr}-1\text{Si}-x\text{Ca}$ 系合金的铸态显微组织。分析表明, 2 号合金的微观结构由基体及颗粒相组成(见图 2(a))。其中, 大块汉字状相为 Mg_2Si , 灰色骨骼状析出相经分析为 MgZn , 其余白色为镁基体。 Mg_2Si 沿晶界分布。由于 Mg_2Si 具有熔点高、密度低、硬度高和热膨胀系数低^[9] 等特点, 因此它有利于合金高温性能的提高。但是这种汉字状分布的 Mg_2Si 严重降低合金的室温抗拉强度和延展性。当加入 0.25% 的 Ca 后, Mg_2Si 的形态发生了显著变化, 由汉字状转变为细小、弥散分布的颗粒状(见图 2(b))。在高倍金相显微镜下可发现, 这种颗粒内部有细小的晶核。当 Ca 含量继续增加时, Mg_2Si 的形态也随着继续变化, Ca 含量增至 1% 时, 大部分汉字状的 Mg_2Si 转变为颗粒状,

颗粒尺寸有所变大, 某些 Mg_2Si 颗粒内部可以明显观察到晶核的存在。经 EDS 能谱分析, 发现晶核(图 2(c) 中箭头 A 所指)为一种 Ca-Si 相, 图 2(d) 所示为该晶核部位的 EDS 能谱谱线。

用旋转阳极 X 射线衍射仪对含 Ca 试样铸态下的相组成进行了分析, 图 3 所示是 6 号试样在铸态下的 XRD 图谱。结果表明, 铸态下, 在 $\text{Mg}-6\text{Zr}-1\text{Si}$ 基体中加入 Ca 后, 生成除了 $\alpha\text{-Mg}$, MgZn , Mg_2Si 以外, 还生成了新相 CaSi_2 。结合 EDS 和 XRD 分析结果, 可以推定颗粒状 Mg_2Si 中发现的晶核核心为 CaSi_2 相。

2.3 合金的力学性能

Ca 含量的变化对合金的室温和高温 (150 °C) 力学性能产生的影响如图 4、5 所示。从图 4 中可见, 室温下, 随着 Ca 的加入, 合金的抗拉强度上升, 屈服强度和塑性也随之上升, 但屈服强度上升并不明显。当 Ca 的加入量达到 0.25% 时, 合金的抗拉强度达到最高, 为 170 MPa, 比基体合金 (144 MPa) 提高了 18%, 同时塑性达到最大值 (7.1%)。当 Ca 含量继续增加时, 合金的抗拉强度不再上升, 屈服强度虽有小幅上升, 但塑性下降比较明显。

图 5 与图 4 相比较可以看出, Ca 对合金的强化作用并不因为温度的升高而消失, 并且, 高温下合金强度随 Ca 含量的变化趋势与在室温下基本一致。在 150 °C 的拉伸条件下, 试样的抗拉强度和延伸率都随 Ca 的加入而增加, 超过 0.25% 后开始下降。

2.4 断口形貌分析

图 6 所示为试样拉伸断口 SEM 照片。对拉伸断口的分析表明, 合金的室温拉伸断口均为由解理

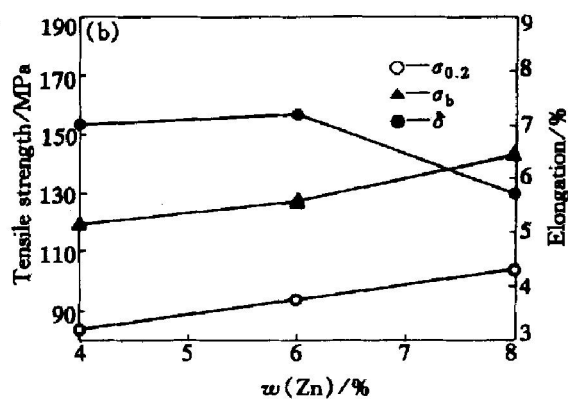
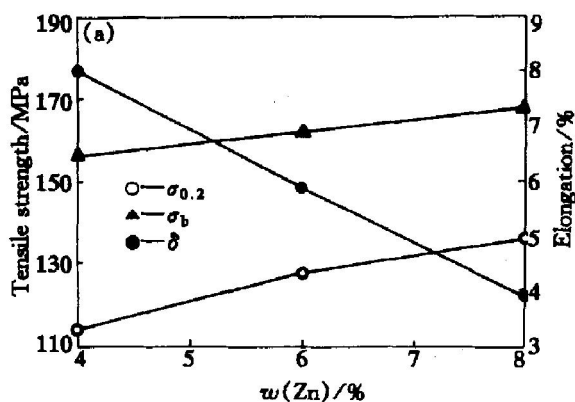


图 1 Mg-Zr-Si 三元合金的力学性能

Fig 1 Mechanical properties of Mg-Zr-Si alloys

(a) —At room temperature; (b) —At 150 °C

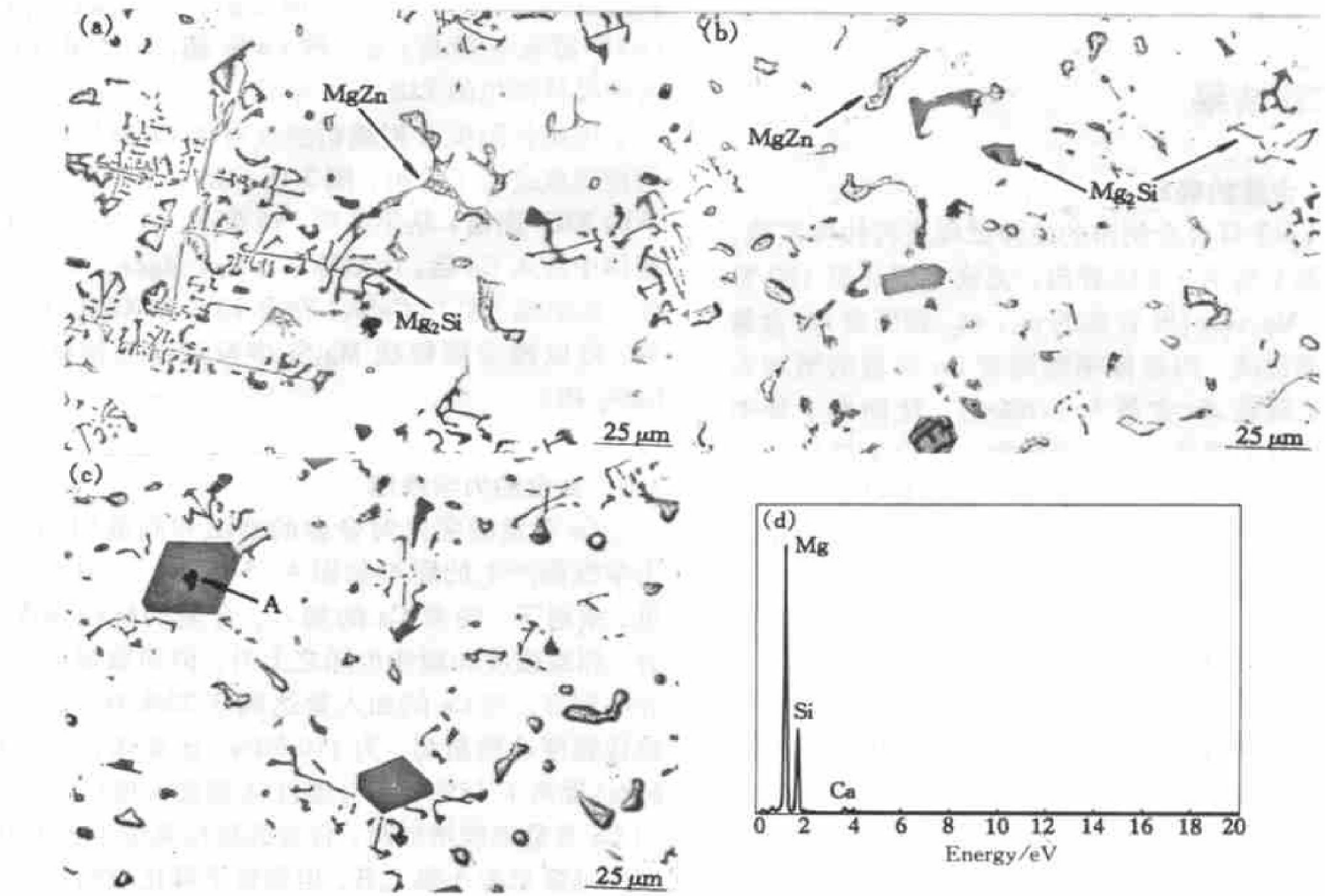


图 2 合金的铸态显微组织及 EDS 能谱

Fig. 2 As-cast microstructures and EDS pattern of alloys

(a) —Alloy 2; (b) —Alloy 4; (c) —Alloy 6; (d) —EDS spectrum from area A in (c)

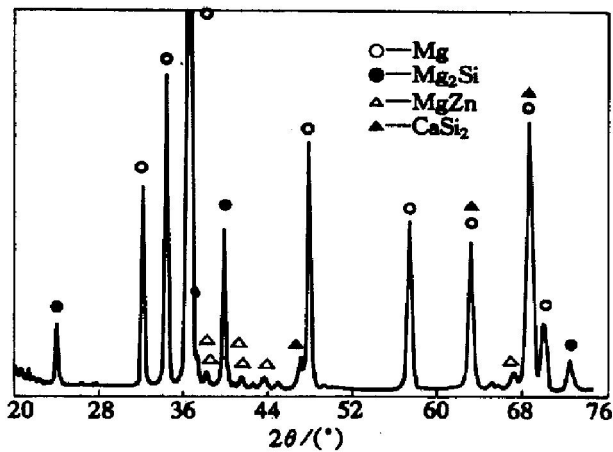


图 3 Mg-6Zr-1Si-1Ca 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of as-cast alloy Mg-6Zr-1Si-1Ca

和韧窝组成的混合型断口。其中, 2 号合金断口有成片的解理面, 如图 6(a) 中箭头所示。这是因为 Mg-6Zr-1Si 合金中, Mg₂Si 相呈粗大汉字状, 在拉

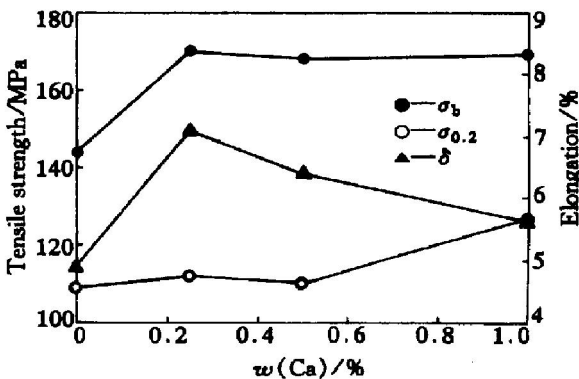


图 4 Ca 对 Mg-Zr-Si 合金室温力学性能的影响

Fig. 4 Effect of Ca content on mechanical properties of Mg-Zr-Si alloys room temperature

伸应力下, 微裂纹就会沿着 Mg₂Si 相与基体的界面处萌生并扩展, 从而形成了如图所示的解理面。与此相对照, 由于 0.25% Ca 的加入, Mg₂Si 相由粗大的汉字状转变为细小弥散分布的颗粒状, 同时显微组织明显细化。反映在断口上, 撕裂纹较细, 撕裂

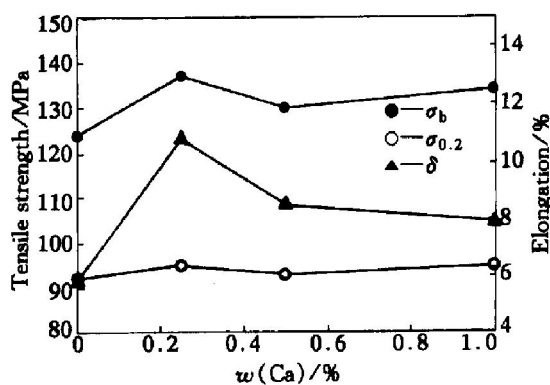


图 5 Ca 对 Mg-Zr-Si 合金高温(150 °C)力学性能的影响

Fig. 5 Effect of Ca content on mechanical properties of Mg-Zr-Si alloys at 150 °C

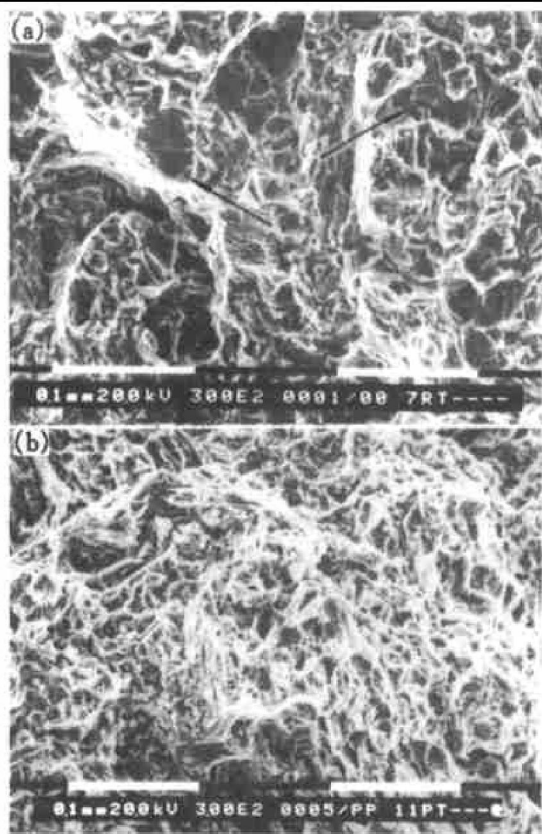


图 6 合金室温拉伸断口形貌

Fig. 6 SEM micrographs showing tensile fracture surface of alloys at room temperature

(a) — Mg-6Zr-1Si; (b) — Mg-6Zr-1Si-0.25Ca

纹间距也较密, 局部区域分布些韧窝, 显示合金的塑性得到提高(图 6(b))。

3 讨论

Mg-6Zr-1Si 合金加入适量的 Ca 后, Mg_2Si 的

形貌发生了显著的改变。这是由于 Ca 与 Mg 形成了金属间化合物 $CaSi_2$, $CaSi_2$ 的熔点较高(1245 °C), 合金凝固时该相首先凝固, 形成细小、弥散分布的晶核, 随着温度的降低, 这些弥散分布的颗粒相就成为 Mg_2Si 非均质形核的核心, 从而导致 Mg_2Si 相形貌的显著变化。如前所述, 沿晶界分布的汉字状 Mg_2Si 严重降低合金的力学性能, 而 Ca 的加入, 改善了合金的显微组织, 使得 Mg_2Si 呈颗粒状形态, 而且分布更加弥散。另外, 由于 Mg_2Si 相热稳定性较高, 对高温下镁合金晶界的滑移起阻碍作用, 从而提高了合金的高温力学性能。但是随着 Ca 含量进一步增加, 一方面, 颗粒状的 Mg_2Si 尺寸变大, 削弱了其颗粒弥散强化的效应; 另一方面, 较高的 Ca 含量使得合金中又生成了较粗大的棒条状 $CaSi$ 相, 该相的存在也会导致合金力学性能下降^[10]。

4 结论

1) Mg-6Zr-1Si 合金中添加合金元素 Ca 后, 能有效改善 Mg_2Si 的形态, 由粗大汉字状向颗粒状转变。

2) 由于显微组织的改善, 使得适量的合金元素 Ca 的加入提高了合金的室温、高温强度以及延伸率。

3) 在 Mg-6Zr-1Si-1Ca 合金中, $CaSi_2$ 相成为 Mg_2Si 相的非均质形核核心。

4) 当 Mg-6Zr-1Si 合金中添加合金元素 Ca 超过 0.25% 后, 由于 Ca 与 Si 发生反应, 生成棒条状的 $CaSi$ 相, 导致合金具体抗拉强度和延伸率下降。

[REFERENCES]

- [1] Luo A, Pekguleryuz M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. J Mater Sci, 1994, 29(21): 5259–5271.
- [2] Brown R. International magnesium association 55th annual world conference[J]. Light Metal Age, 1998, 56(7–8): 86–93.
- [3] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, DING Wen-jiang. Effects of Sb addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(11): 1009–1013.
- [4] 袁广银, 孙扬善, 王震. Sb 低合金化对 Mg-9Al 基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(4): 779– 784.
- YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, WANG Zheng. Effect of antimony on microstructure and mechanical properties of Mg-9Al based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 779– 784.
- [5] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. Sn 对镁合金显微组织和力学性能的改善作用[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 55– 59.
- SUN Yang-shan, WENG Kun-zhong, YUAN Guang-yin. Effects of Sn addition on microstructure and mechanical properties of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55– 59.
- [6] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, ZHANG Weiming, et al. Tensile and creep properties of Mg-9Al based alloys containing bismuth[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 469– 472.
- [7] Humble P. Towards a cheap creep resistant magnesium alloy[J]. Material Forum, 1997, 21(1): 45– 49.
- [8] 刘子利, 丁文江, 袁广银. 镁铝基耐热铸造镁合金的进展[J]. 机械工程材料, 2001, 11(25): 1– 4.
- LIU Zi-li, DING Wen-jiang, YUAN Guang-yin. Survey of the Mg-Al based elevated temperature magnesium casting alloys[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 11(25): 1– 4.
- [9] Carbonneau Y, Couture A, Neste Van, et al. On the observation of a new ternary MgSiCa phase in Mg-Si alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A(7): 1759– 1763.
- [10] Bronfin B, Katsir M, Aghion E. Preparation and solidification features of AS21 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 46– 50.

Microstructure and mechanical properties of heat resistant Mg-Zn-Si-Ca alloy

SONG Ha-ning, YUAN Guang-yin, WANG Qu-dong, ZHU Yan-ping, DING Wen-jiang
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, China)

[Abstract] A new type of Mg-Zr-Si-Ca magnesium alloy was developed and the correlation between the microstructure and mechanical properties was studied. The results show that the main strengthening phase Mg₂Si presents as coarse Chinese script distributed around the grain boundary after adding 1% Si (mass fraction) to Mg-Zn alloys. Under stress the microcrack prefers to occur in the interface between the phase Mg₂Si and the matrix. The addition of small amount of Ca to Mg-6Zr-1Si alloys results in refinement of microstructure and the changing of morphology of Mg₂Si phases from coarse Chinese script shape to the fine polygonal shape. Owing to the improvement of microstructure, the mechanical properties of Mg-6Zr-1Si alloys at both ambient and elevated temperatures are increased.

[Key word] Mg-Zr-Si-Ca alloys; microstructure; mechanical properties

(编辑 陈爱华)