

Ca 含量对时效态 Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr 镁合金显微组织和性能的影响

热焱¹, 邱克强²

(1. 辽宁省交通高等专科学校, 辽宁沈阳 110122; 2. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 通过XRD、SEM和性能测试研究了Ca含量的变化对时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr ($x=1, 1.5, 2, 2.5$) 镁合金的显微组织和性能的影响。结果表明, 时效态合金主要由 α -Mg和 Al_2Ca 相组成, Al_2Ca 相成网状分布。合金的抗拉强度和伸长率随着Ca加入量的增加而逐渐降低, 当Ca含量为1%时合金的拉伸性能最佳, 而合金的硬度随着Ca的加入而增加。在175 °C、70 MPa下, Ca的添加使时效态合金的稳态蠕变速率降低。

关键词: Mg-Al-Ca-Sn-Sr镁合金; 显微组织; 力学性能; 蠕变性能

近年来气候变暖、资源短缺、环境日益恶化, 这对汽车领域实行节能减排、实现轻量化生产提出了更大的挑战^[1]。镁合金密度小、比强度和比刚度大、阻尼性能优良、切削加工和铸造性能好, 被誉为“21世纪绿色工程材料”, 已被广泛应用于航空、航天、汽车、电子等领域。然而镁合金的高温力学性能较低、室温塑性变形能力较差, 严重限制了应用范围^[2-4]。

国内外研究人员在开发具有优良高温性能镁合金的同时, 也在不断探讨合金元素的作用规律。Mg-Al系合金是工业生产中应用最多的镁合金之一, 其主要的二次相为 β -Mg₁₇Al₁₂, β -Mg₁₇Al₁₂相, 熔点较低, 高温下容易发生软化分解, 使合金的性能下降^[5]。提高镁合金高温性能的常用方法是在合金中添加一些合金元素, 如Si、Sn、Bi、稀土元素及碱土元素等^[6-7]。稀土镁合金的性能优良, 然而稀土元素的成本较高, 近年来, 人们在镁合金中加入其他元素来代替稀土元素。Ca是重要的合金化元素, 少量Ca的加入可以细化组织, 进而提高合金的力学性能, 还可以提高耐腐蚀性, 而且Ca元素的加入可以起到阻燃作用, 防止镁合金在熔炼过程中烧损^[8-10]。MRI230D是一种典型的低成本耐热镁合金, 含Ca量较高, 且具有优异的力学性能和蠕变性能, 然而关于Ca的作用规律缺少系统的研究^[11-13]。

本研究将以Mg-6.5Al-1Sn-0.3Sr合金为基础, 研究Ca含量的变化对时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金的组织、室温和高温拉伸性能及蠕变性能的影响, 对于耐热镁合金的开发具有重要意义。

1 试验材料及方法

本试验制备了4种不同成分的镁合金, 其化学组成如表1所示。试验合金以工业纯Mg (99.9%)、纯Al (99.9%)、纯Sn (99.9%)、Mg-20%Ca和Al-10%Sr中间合金为原料。

所有原料在坩埚式电阻炉中进行熔炼, 熔炼前先将原料烘干, 防止水汽进入。熔炼时通入SF₆和N₂的保护气, 将温度升至720 °C时进行搅拌捞渣, 随后静置30 min, 待温度降至700 °C后浇注到200 °C的模具中。将所得的铸锭切割成65 mm × 15 mm × 15 mm的长方体, 然后进行热处理。热处理过程中, 合金铸锭用石墨粉覆盖, 热处

作者简介:

热焱 (1977-), 男, 博士, 主要研究方向为耐热镁合金、非晶材料的制备。电话: 13940013683, E-mail: reyan2011@sohu.com

通讯作者:

邱克强, 男, 教授。E-mail: kqqu@163.com

中图分类号: TG146.2;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

04-0503-06

基金项目:

辽宁省教育厅科研基金 (LJKMZ20222117)。

收稿日期:

2023-04-28 收到初稿,

2023-12-28 收到修订稿。

表1 试验合金化学成分
Table1 Chemical compositions of test alloys

合金成分	合金设计成分					合金实际成分				
	Al	Ca	Sn	Sr	Mg	Al	Ca	Sn	Sr	Mg
Mg-6.5Al-1.0Ca-1Sn-0.3Sr	6.5	1	1	0.3	余量	6.42	1.11	1.09	0.33	余量
Mg-6.5Al-1.5Ca-1Sn-0.3Sr	6.5	1.5	1	0.3	余量	6.53	1.47	0.88	0.36	余量
Mg-6.5Al-2.0Ca-1Sn-0.3Sr	6.5	2	1	0.3	余量	6.44	1.92	0.93	0.35	余量
Mg-6.5Al-2.5Ca-1Sn-0.3Sr	6.5	2.0	1	0.3	余量	6.53	2.52	0.98	0.25	余量

理工艺为：固溶300 °C × 32 h、420 °C × 16 h，时效420 °C × 24 h。

拉伸和蠕变试样通过线切割获得，厚度2 mm，尺寸如图1所示；热处理试验在SX-410箱式热处理炉中进行；采用日本岛津XRD-7000型X射线衍射仪分析合金相（Cu靶，K α ）；采用S-3400N型电子显微镜进行组织观察；拉伸试验分别在室温、150 °C、175 °C和200 °C进行，拉伸速率为0.000 25 s⁻¹；蠕变试验的条件为175 °C、70 MPa。将试样制成10 mm × 10 mm × 10 mm的正方体，在THVS-5显微维氏硬度计上进行合金的维氏硬度测定；测试参数为载荷1 000 g，加载时间为15 s。为保证试验数据的准确性，拉伸、蠕变与维氏硬度试验分别进行5次，取其平均值。

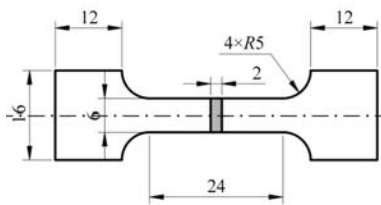


图1 合金试样尺寸

Fig. 1 The shape and size of sample for alloy

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

图2为时效态Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr ($x=1, 1.5, 2, 2.5$)合金的XRD图谱。从图中可以看出，时效态合金主要由 α -Mg和Al₂Ca相组成，随着Ca含量的增加，Mg₂Sn相的衍射峰强度逐渐减弱直至消失，且Mg-6.5Al-2.5Ca-1Sn-0.3Sr合金中Al₂Ca相的衍射峰强度明显高于其他三种合金，这说明随着Ca的加入析出了更多的Al₂Ca相。有文献指出^[14]，当Ca/Al<0.8（质量分数）时，只有Al₂Ca相生成，当Ca/Al>0.8时，合金中还会出现Mg₂Ca相，由于本试验Ca/Al均小于0.8，因此只会生成Al₂Ca相。另外，在XRD图谱中没有发现 β -Mg₁₇Al₁₂相和CaMgSn相的衍射峰，这是因为Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr合金经过固溶时效以后， β -Mg₁₇Al₁₂相固溶到基体中而没有被析出，而CaMgSn相数量太少，导致XRD

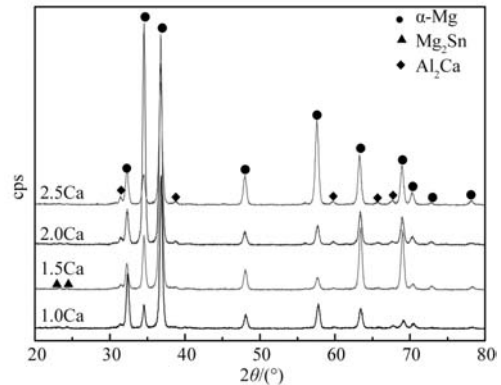


图2 时效态Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr合金的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-aged Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr alloys

分析时物相含量太少，衍射峰会被Mg的三强峰掩盖而无法检测到。而Sr含量较少，未形成明显的化合物，可能固溶在基体和化合物中，起到变质的作用。

图3为时效态Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr合金的SEM形貌，从图中可以明显看到二次相的形态与分布状况。时效态Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr合金的微观组织主要存在两种具有不同形态的沉淀物，一种是具有断续、连续或准连续网络状的沉淀相，另一种是明亮的不规则形状的沉淀相。当Ca的含量为1.0wt%时，Al₂Ca相的分布比较弥散，随着Ca含量的增加，Al₂Ca相数量变多体积变大，弥散的二次相变得连续，当Ca含量为2.0wt%时，Al₂Ca相开始形成网状，另外，基体中的短棒状和针状的CaMgSn相变多，当Ca含量为2.5wt%时，合金中的Al₂Ca相基本都已网状形式存在。Al₂Ca和CaMgSn相熔点较高，有利于合金的高温性能。

图4为时效态Mg-6.5Al- x Ca-1Sn-0.3Sr合金的高倍SEM组织。如图4a所示，当Ca含量为1%时，合金中的Al₂Ca相均为骨骼状，弥散分布于 α -Mg相界面处；当Ca含量增加至2.5%时（图4b），Al₂Ca相连接成网状，而且还存在层状的（Mg，Al）₂Ca相。通过对压铸Mg-5Al-2Ca合金和Mg-5Al-3Ca合金的组织与蠕变性能的研究表明，即使Ca/Al<0.8，也可以形成（Mg，Al）₂Ca^[15]。随着Ca含量的增加，二次相的体积不仅发生了变化，形态也发生了转变，Al₂Ca和（Mg，Al）₂Ca相组成的骨

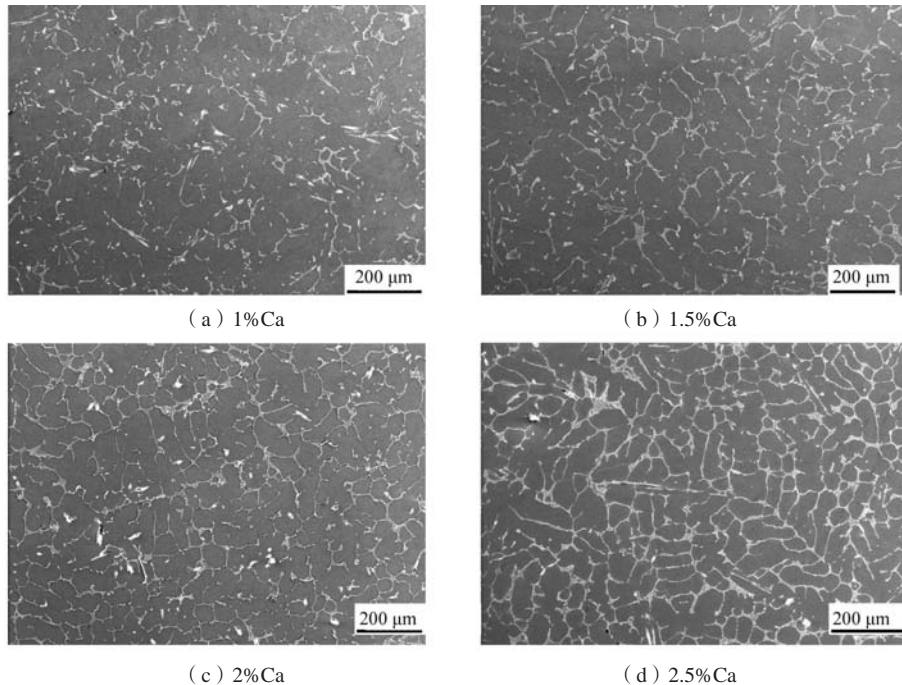
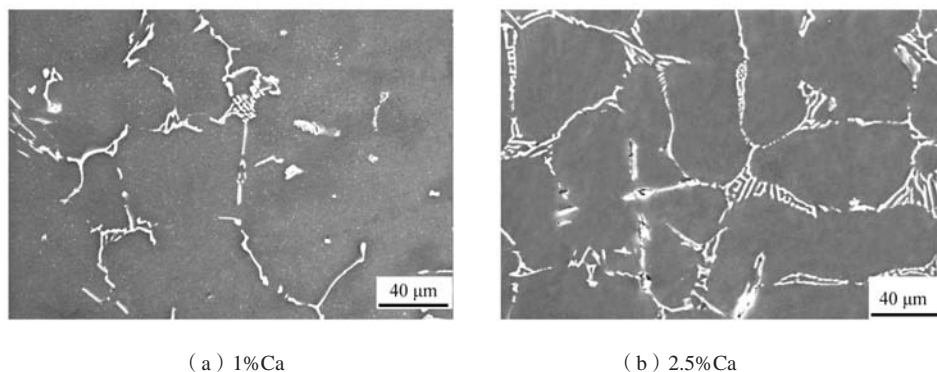


图3 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金的SEM形貌

Fig. 3 SEM micrographs of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr alloys



(a) 1%Ca

(b) 2.5%Ca

图4 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金的高倍SEM形貌

Fig. 4 High-magnification SEM micrographs of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr alloys

架结构有着很高的热稳定性，能有效提高合金的蠕变性能。

2.2 不同 Ca 含量合金的拉伸性能

时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金的拉伸性能如图5所示。室温和高温下，随着Ca含量的增加，合金的抗拉强度逐渐降低，Ca的加入不利于合金的拉伸性能。合金的二次相主要为 Al_2Ca 。含Ca量1%时， Al_2Ca 相分布比较弥散，Ca加入量增加，使合金中 Al_2Ca 相变得连续形成网状，连续网状结构容易产生应力集中萌生裂纹，使合金的抗拉强度降低。当Ca含量为1%时，合金的室温强度和150℃、175℃和200℃下的高温强度均最大，分别达到172 MPa、153.5 MPa、142.2 MPa和125.4 MPa，且抗拉强度随着温度的升高而降低。另

外，观察相同温度下合金抗拉强度的降低幅度可以发现，当Ca含量为2.5%时，抗拉强度的降低幅度较小，当温度为200℃时，2.5%Ca的抗拉强度甚至超过了含2%Ca的合金，这表明Ca的加入可以提高合金的高温性能。因为 Al_2Ca 相熔点较高，高温下热稳定性较好，可有效阻碍晶界和位错的运动，是强度提高。图5b为时效态合金室温和高温下的伸长率，可以看出，Ca的加入使合金的伸长率降低， Al_2Ca 相作为硬脆相，产生应力集中时容易发生破裂。此外，合金的伸长率随温度的升高而变大，温度越高，伸长率越大。这是因为高温时合金的基体和低熔点相发生软化，高温下滑移系变多，为滑移提供了额外的能量，使得滑移增多。当Ca含量为1%时，合金的室温和高温伸长率分别为6.24%、9.45%、12.1%和15.96%（图5b）。

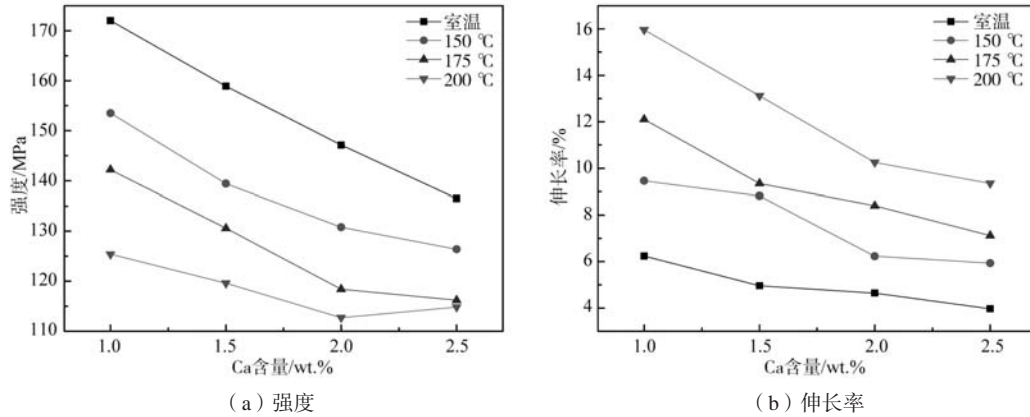


图5 Ca对时效态Mg-6.5Al-1Sn-0.3Sr合金室温和高温拉伸性能的影响
Fig. 5 Effect of Ca on tensile properties of as-aged Mg-6.5Al-1Sn-0.3Sr alloys at room and high temperatures

图6为含1%Ca和2.5%Ca合金的室温拉伸断口形貌。从图中可以看出,时效态合金的断口形貌均由撕裂棱、解理面和少量韧窝组成,表现为准解理断裂。1%Ca时合金的撕裂棱较多,存在较深的韧窝,说明合金的塑性很好(图6a);当Ca进一步增加至2.5%时,

合金的断口比较平整,存在较多的解理面,合金的塑性变差,合金的断裂方式由准解理断裂向脆性断裂转变(图6b)。随着Ca含量的增加,二次相发生偏聚,形成比较脆的化合物,拉伸时,容易引起应力集中发生断裂,使合金的拉伸性能降低。

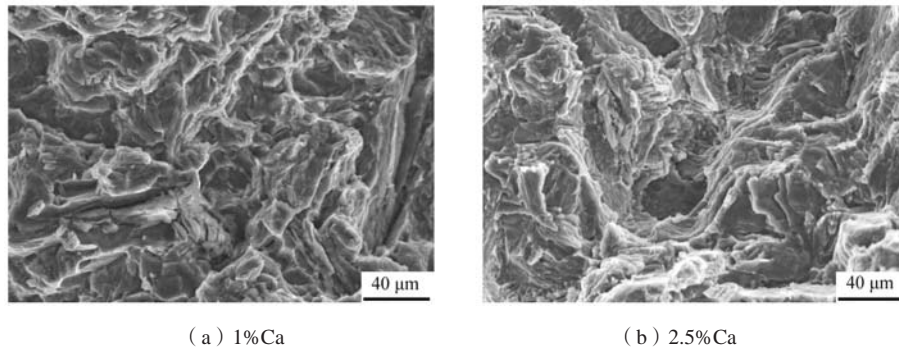


图6 时效合金的拉伸断口形貌
Fig. 6 Tensile fracture morphology of as-aged alloys

2.3 不同Ca含量合金的硬度

从图7中可以看出,时效态合金的硬度随着Ca含量的增加而增大,当Ca含量为2.5%时,合金的硬度达到

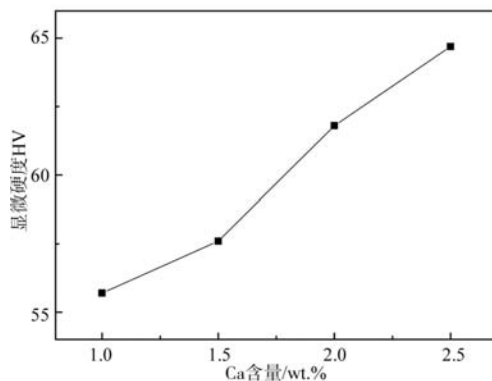


图7 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金的硬度
Fig. 7 Microhardness of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr alloys

最大值,为HV 64.7,相比于含1.0wt.%Ca的合金,硬度提高了16%。这是因为随着Ca含量的增加,生成了更多的硬脆 Al_2Ca 和 CaMgSn 相,甚至形成了连续的网状结构,同时 Al_2Ca 相的增多使镁合金基体所占比例变小,因此合金的硬度有所上升。

2.4 不同Ca含量合金的蠕变性能

图8为时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金在175 °C、70 MPa、100 h条件下的蠕变曲线,由图可知,经过100 h后试验后合金没有发生断裂,蠕变曲线只包括减速阶段和稳态蠕变阶段。在整个蠕变过程中,大部分蠕变时间处于稳态蠕变阶段,稳态蠕变速率是研究蠕变性能的一个重要参数,可以通过测量该稳态阶段应变-时间曲线的斜率来获得。从图中可以看出,1%Ca时合金的蠕变应变较大,蠕变速率为 $1.104 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,随着Ca含量的增加至1.5%Ca、2%Ca和2.5%Ca时合金

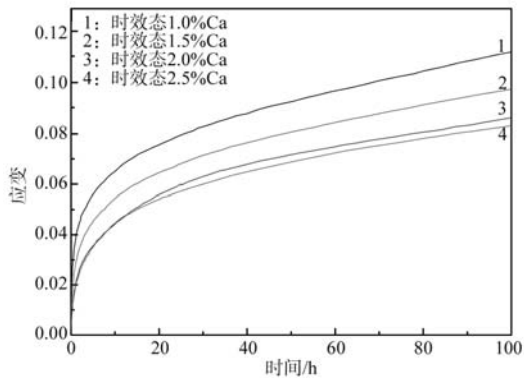


图8 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金在175 °C、70 MPa条件下100 h的蠕变曲线

Fig. 8 Creep curves of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr alloys at 175 °C, 70 MPa for 100 h

的蠕变速率降低了一个数量级,分别为 $9.30 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.69 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 和 $7.47 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$,时效态合金的蠕变速率随着Ca含量的增加越来越小,但是降低幅度越来越不明显。蠕变性能与合金组织的稳定性有关,Al₂Ca相和CaMgSn相熔点较高,均属于高温稳定相,高温下不

易分解和软化,虽然这些高熔点相呈一定程度的网状分布,但可以有效阻碍晶界的滑移和迁移,显著提高合金的抗蠕变性能。随着Ca含量的增加,Al₂Ca相数量变多体积变大,尤其是2.5%Ca时,合金具有骨架状结构,可以长时间承载较高的应力和温度,因此时效态Mg-6.5Al-2.5Ca-1Sn-0.3Sr合金的抗蠕变性能最好,在100 h处的伸长率为0.11%。

图9为时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金在175 °C、70 MPa条件下蠕变100 h后试样纵截面的微观组织。由图可以看出,蠕变后合金的二次相发生了聚集,而且相比于蠕变前的组织,如图9d所示,层状(Mg, Al)₂Ca相明显增多,这与Mondal等人的研究结果一致^[16]。当Ca含量为1.5%时,二次相周围出现了孔洞,这是因为1.5%Ca合金的塑性较低,而且没有形成稳定的骨架结构,由于蠕变试样长时间处于高温高载荷的条件,会在二次相周围产生应力集中形成孔洞。伴随试验时间的延长,孔洞逐渐长大、扩展、汇合,最终形成裂纹。

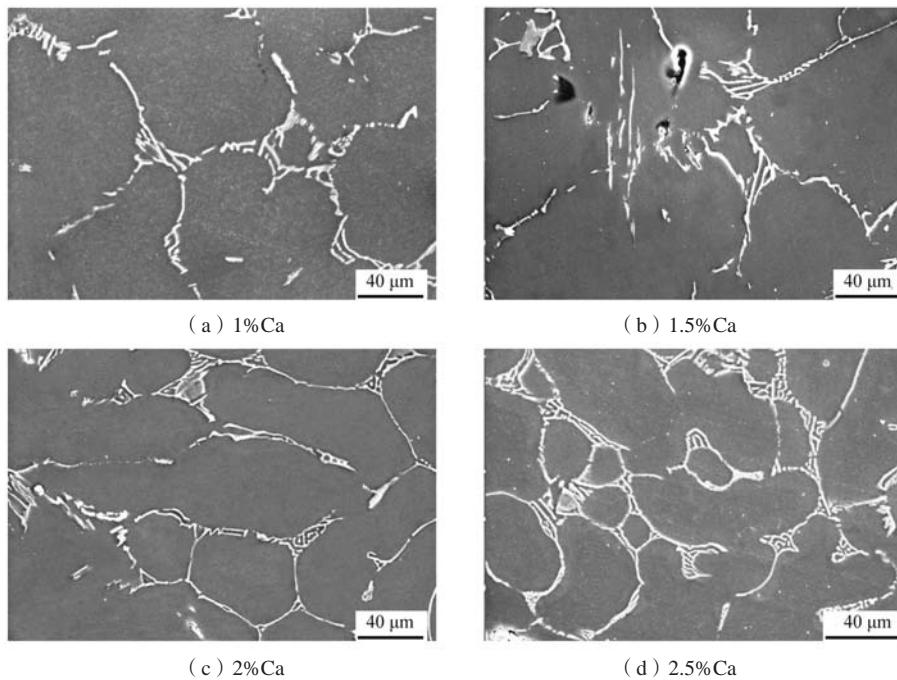


图9 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金蠕变后的SEM形貌

Fig. 9 SEM micrographs of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr alloys after creep

3 结论

(1) 时效态Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr合金主要由 α -Mg和Al₂Ca相组成,随着Ca含量的增加,Al₂Ca相逐渐增多且由弥散分布变成网状结构。

(2) 相同温度下,随着Ca含量的增加,时效态合

金的抗拉强度和伸长率逐渐降低,当Ca含量为1%时,合金的抗拉强度最大,室温、150 °C、175 °C和200 °C下的抗拉强度分别为172 MPa、153.5 MPa、142.2 MPa和125.4 MPa,时效态合金室温下的断裂机理为准解理断裂。时效态合金的硬度随着Ca含量的增加而升高,

2.5%Ca时合金的硬度最大, 为HV 64.7。

(3) Ca的加入显著提高了时效态合金的抗蠕变性能, 在175 °C、70 MPa下, 时效态Mg-6.5Al-2.5Ca-1Sn-

0.3Sr合金具有最佳的蠕变性能, 经100 h蠕变试验后合金的伸长率为0.11%, 蠕变速率为 $7.47 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 于学花, 张代东. 含碱土元素耐热镁合金的研究现状 [J]. 新材料产业, 2010 (8): 29-32.
- [2] FU Y, WANG H, ZHANG C, et al. Effects of minor Sr additions on the as-cast microstructure, fluidity and mechanical properties of Mg-4.2Zn-1.7RE-0.8Zr-0.2Ca (wt%) alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2018 (723): 118-125.
- [3] 孟波波, 李全安, 张兴渊, 等. 铸态Mg-9Gd-4Y-xZn-0.5Zr合金组织和力学性能 [J]. 材料热处理学报, 2018, 39 (5): 17-22.
- [4] 王火清, 宫娜. Sm对AZ31镁合金力学性能的影响 [J]. 轻合金加工技术, 2017, 45 (11): 57-62.
- [5] 张代东, 葛秀琴, 张晓茹, 等. Ca含量对Mg-Al-Sr-Mn合金组织和性能的影响 [J]. 金属热处理, 2015, 40 (1): 51-54.
- [6] TUREN, YUNUS. Effect of Sn addition on microstructure, mechanical and casting properties of AZ91 alloy [J]. Materials & Design, 2013, 49: 1009-1015.
- [7] 韩宝军, 何琼. 几种合金元素对镁合金铸造组织与性能的影响 [J]. 铸造技术, 2015 (6): 1350-1352.
- [8] VOGEL M, KRAFT O, ARZT E. Effect of calcium additions on the creep behavior of magnesium die-cast alloy ZA85 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36 (7): 1713-1719.
- [9] ALLAMEH S H, EMAMY M. The Effect of Ca content on the microstructure, hardness and tensile properties of AZ81 Mg cast alloy [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26 (5): 2151-2161.
- [10] 冯义成, 王琴, 杨建辉, 等. Ca对Mg-6Al-1Nd合金显微组织和性能的影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2014, 19 (5): 10-13.
- [11] AGHION E, MOSCOVITCH N, ARNON A. Mechanical properties of die-cast magnesium alloy MRI230D [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 18 (7): 912-916.
- [12] ZHU S, EASTON M A, ABBOTT T B, et al. Evaluation of magnesium die-casting alloys for elevated temperature applications: microstructure, tensile properties, and creep resistance [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46 (8): 3543-3554.
- [13] ZHANG G, QIU K Q, XIANG Q C, et al. Creep resistance of as-cast Mg-5Al-5Ca-2Sn alloy [J]. China Foundry, 2017, 14 (4): 265-271.
- [14] XIAO D, CHEN Z H, WANG X, et al. Microstructure, mechanical and creep properties of high Ca/Al ratio Mg-Al-Ca alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 660: 166-171.
- [15] LUO A A, POWELL B R, SACHDEV A K. Computational phase equilibria and experimental investigation of magnesium-aluminum-calcium alloys [J]. Intermetallics, 2012, 24 (4): 22-29.
- [16] MONDAL A K, KESAVAN A R, RAVI K R B, et al. Correlation of microstructure and creep behaviour of MRI230D Mg alloy developed by two different casting technologies [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 631: 45-51.

Effect of Ca Content on Microstructure and Properties of As-Aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr Magnesium Alloys

RE Yan¹, QIU Ke-qiang²

(1. Department of Mechanical and Electronic Engineering, College of Liaoning Provincial Communications, Shenyang 110122, Liaoning, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China)

Abstract:

The effect of Ca content on the microstructure and properties of as-aged Mg-6.5Al-xCa-1Sn-0.3Sr ($x=1, 1.5, 2, 2.5$)magnesium alloys were investigated by XRD, SEM and properties tests. The results showed that as-aged alloys mainly consist of α -Mg and Al_2Ca phases, the addition of Ca causes the Al_2Ca phase in as-aged alloys to coarsen into a network. The tensile strength and elongation of as-aged alloys gradually decreased with the addition of Ca, when the Ca content was 1.0wt.%, the tensile properties of as-aged alloys were the best, but the hardness of as-aged alloys increased with the addition of Ca. At 175 °C, 70 MPa, the steady-creep rate of as-aged alloys were reduced with Ca addition.

Key words:

Mg-Al-Ca-Sn-Sr magnesium alloy; microstructure; mechanical properties; creep properties