

Ca、Al 质量比对 Mg-Al-Ca-Mn 合金组织和性能的影响

张明全¹ 徐超¹ 张旭¹ 王桂松¹ 唐光泽¹ 施海龙¹ 王晓军¹ 李学问² 范国华² 耿林¹
(1.哈尔滨工业大学材料科学与工程学院;2.南京工业大学先进轻质高性能材料研究中心)

摘要 以 Mg-Al-Ca-Mn 合金体系为对象,研究了 Ca、Al 质量比对铸态合金微观组织和力学性能的影响。结果表明,当 Ca、Al 质量比为 0.4 时,铸态 Mg-5Al-2Ca-0.4Mn 合金中的第二相为(Mg,Al)₂Ca 相;当 Ca、Al 质量比为 0.75 时,铸态 Mg-4Al-3Ca-0.4Mn 合金中的第二相为(Mg,Al)₂Ca 相和 Mg₂Ca 相;当 Ca、Al 质量比为 1.3 时,铸态 Mg-3Al-4Ca-0.4Mn 合金中的第二相为 Mg₂Ca 相。随着 Ca、Al 质量比的增加,合金中的第二相由(Mg,Al)₂Ca 相向 Mg₂Ca 相转变,且第二相的层间距逐渐减小,体积分数逐渐增加。此外,铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金的屈服强度随着 Ca、Al 质量比的增加从 82 MPa 增加到 123 MPa,而伸长率从 5.0%降低到 1.1%。

关键词 Mg-Al-Ca-Mn 合金;显微组织;力学性能

中图分类号 TG146.22;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.002 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Effects of Ca,Al Mass Ratio on Microstructure and Properties of Mg-Al-Ca-Mn Alloy

Zhang Mingquan¹, Xu Chao¹, Zhang Xu¹, Wang Guisong¹, Tang Guangze¹, Shi Hailong¹,
Wang Xiaojun¹, Li Xuewen², Fan Guohua², Geng Lin¹
(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology;
2. Key Laboratory for Light-weight Materials, Nanjing Technology University)

Abstract: The effects of Ca,Al mass ratio on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys were investigated. The results indicate that when the Ca,Al mass ratio is 0.4, the secondary phase in the as-cast Mg-5Al-2Ca-0.4Mn alloy is composed of (Mg,Al)₂Ca phase. When the Ca,Al mass ratio is 0.75, the secondary phases in the as-cast Mg-4Al-3Ca-0.4Mn alloy are composed of (Mg,Al)₂Ca phase and Mg₂Ca phase. When the Ca,Al mass ratio is 1.3, the secondary phase in the as-cast Mg-3Al-4Ca-0.4Mn alloy is composed of Mg₂Ca phase. With the increase of Ca,Al mass ratio, the secondary phase in the alloy is converted from (Mg,Al)₂Ca phase into Mg₂Ca phase, where the layer spacing is gradually decreased and the volume fraction is gradually increased. Moreover, the yield strength of the as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloy is increased from 82 MPa to 123 MPa with Ca,Al mass ratio increasing, while the elongation is decreased from 5.0% to 1.1%.

Key Words: Mg-Al-Ca-Mn Alloy, Microstructure, Mechanical Properties

镁合金作为最轻的金属结构材料,其密度约为铝的 2/3,在提高能源效率和缓解环境压力等方面具有巨大的应用潜力^[1-2]。然而,长期以来所开发的商业镁合金,如 AZ 系列、ZK 系列以及 AM 系列等,由于其绝对强度低、热稳定差等缺点,严重阻碍了镁合金的应用^[3-4]。研究者在致力于改善和开发高性能镁合金方面开展了大量的研究,并取得一系列显著成果,其中稀土镁合金由于优异的力学性能而被广泛关注,然而,稀土元素成本较高,极大地限制其应用范围^[5-6]。因此,开发无稀土

添加的低成本镁合金体系对推广镁合金的广泛应用具有积极的意义。

通过向 Mg-Al 系合金中添加 Ca、Mn 元素,不仅有效提高镁合金的抗氧化、阻燃及耐蚀性能,还抑制亚稳态 Mg₁₇Al₁₂(A12)相的形成,同时在铸态以及热处理合金中形成含 Ca 的 Mg₂Ca (C14)、(Mg,Al)₂Ca(C36)和 Al₂Ca(C15)新型热稳定硬质相以及 Al-Mn 相^[7-9]。其中第二相的种类主要与合金成分有关。ZHANG L 等^[10]研究了铸态下不同 Al 含量的 Mg-(2~5)Al-2Ca

收稿日期:2022-06-21
基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFB3703300);国家重点研发计划政府间国际科技创新合作项目(2021YFE010016);国家自然科学基金面上项目(51971075);黑龙江省自然科学基金—优秀青年基金(YQ2020E006);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRFCU5710000918)
第一作者简介:张明全,男,1994 年出生,博士研究生,哈尔滨(150001),E-mail:zmql106435777@163.com
通信作者:徐超,男,1984 年出生,教授,哈尔滨(150001),E-mail:cxu@hit.edu.cn
引用格式:张明全,徐超,张旭,等. Ca、Al 质量比对 Mg-Al-Ca-Mn 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(3):296-299.
ZHANG M Q, XU C, ZHANG X, et al. Effects of Ca,Al mass ratio on the microstructure and properties of Mg-Al-Ca-Mn alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(3):296-299.

合金中微观组织演变。发现随着 Ca、Al 质量比的增加,合金中的第二相由 C15 相逐渐转变为 C36 和 C14 相。CAO H 等^[11]等通过对 Mg-Al-Ca 体系进行热力学计算,得到了该体系的液相线投影图和平衡相图,证实了合金凝固过程中的 C36 为初生相。SUZUKI A 等^[12]测定了 Mg-Al-Ca 合金体系凝固路径,发现随着 Al 含量增加,合金中第二相的形成顺序依次为 C14、C36 以及 A12 相,并在热处理过程中,亚稳态的 C36 相会转变为 C15 相。综上,合金中第二相的种类与 Ca、Al 质量比密切相关,而不同种类第二相的晶体结构、形态与镁基体的相界面结构不同,会显著影响合金的微观组织和力学性能。因此,系统地研究 Ca、Al 质量比对铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金中第二相的种类、形貌以及对力学性能的影响,对该体系的开发十分重要。

本研究设计了 Ca、Al 质量比分别为 0.4、0.75 和 1.3 的 3 种铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金,其中 Ca 和 Al 的总含量保持在 7%,对比研究了 Ca、Al 质量比对 Mg-Al-Ca-Mn 合金微观组织和力学性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料及方法

制备了 Ca、Al 质量比分别为 0.4、0.75 及 1.33 的 3 种 Mg-Al-Ca-Mn 合金,其成分分别为 Mg-5Al-2Ca-0.4Mn、Mg-4Al-3Ca-0.4Mn 与 Mg-3Al-4Ca-0.4Mn (分别表示为 AXM5204、AXM4304 和 AXM3404)。合金由质量分数为 99.89% 的纯 Mg、Mg-30Al、Mg-15Ca 和 Mg-3Mn 中间合金熔炼制成。合金的熔炼过程为:将纯 Mg 置于低碳钢坩锅中,700 ℃ 下,在体积比为 1:40 的 CO₂、SF₆ 保护气氛下加热熔化,依次加入 Mg-15Ca、Mg-3Mn 和 Mg-30Al 中间合金,充分熔化后保温 30

min,随后充分搅拌,静置 5 min,待熔体降温至 650 ℃ 时,将坩锅匀速浸入到冷水中,待充分冷却后,将铸锭取出,获得铸态合金。

用线切割从合金的中部取材制备金相试样,用金相砂纸依次对试样进行研磨,再进行抛光,采用 Olympus GX53 光学显微镜(Optical Microscopy, OM)和 Quanta 200 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对合金进行显微组织观察,利用 Image Pro 软件对合金中第二相的面积分数进行统计,对合金中第二相的元素含量进行能谱(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)分析。利用线切割方法切取 $\phi 1\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的圆棒,采用 Xradia 520 Versa 型三维射线显微镜进行计算机断层扫描技术(CT)表征,获取二维切片,采用 Avizo 软件对二维切片进行重构,获得合金三维空间信息。采用 Instron 5869 万能材料试验机测试合金的室温拉伸性能,拉伸速率设定为 1 mm/min,拉伸试样取自铸锭靠近中心的区域,每种合金至少进行 3 次拉伸测试,并取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金的显微组织

图 1 为 3 种 Mg-Al-Ca-Mn 合金的铸态金相组织。可以看出,3 种合金均由枝晶状的 α -Mg 基体以及分布于枝晶间的第二相组成。随着 Ca、Al 质量比的增加,合金中第二相的形态由半连续网状逐渐转变为连续网状分布,第二相的面积分数逐渐增加,见图 1a~图 1c。高倍下,不同合金中第二相的层间距也发生了变化,在 AXM5204 合金中,第二相呈均匀、宽大的层间距结构,在 AXM4304 合金中,第二相呈宽大与细小两种混合的

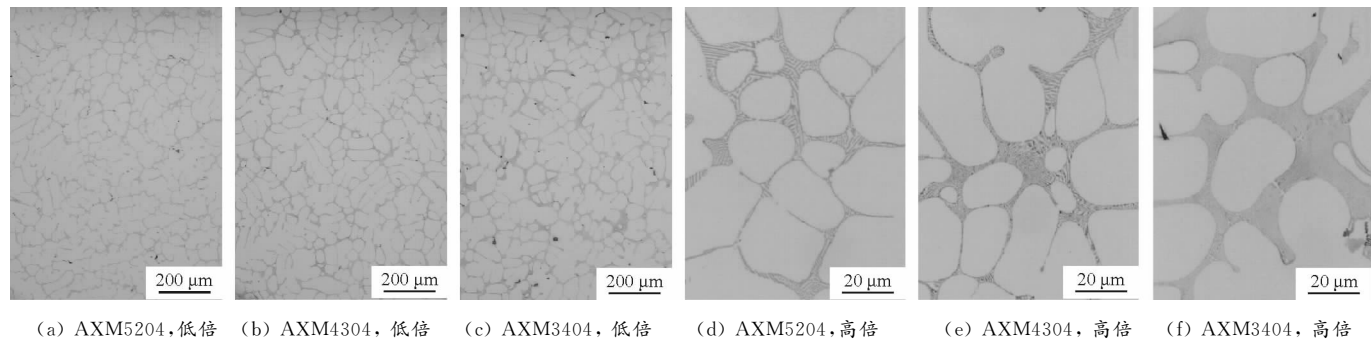


图 1 铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金的金相组织
Fig.1 Metallographic structure of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

层间距结构,而在 AXM3404 合金中,第二相呈均匀、细小的层间距结构,见图 1d~图 1f,说明了 Ca、Al 质量比对合金中第二相的面积分数和形态会产生显著的影响。

图 2 为 3 种 Mg-Al-Ca-Mn 合金的铸态 SEM 形貌。可以看出,随着 Ca、Al 质量比增加,AXM5204、

AXM4304 和 AXM3404 合金中第二相的面积分数逐渐增加,依次为 15.6%、20.1% 和 26.7%。除层片状的第二相外,同时也观察到少量呈现不规则形状且亮度更高的第二相,见图 2a~图 2c,这与相应文献报道中的 Al₈Mn₅ 相结果相符合^[13]。图 2d~图 2f 为 3 种合金高

倍下的扫描图像,其相应的分析结果见表 1。可以看出,在层间距宽大与细小的两种第二相中均富含 Al 和 Ca 元素。但是两种形貌的第二相中两种元素的摩尔比存在很大差异,其中层间距较宽的第二相中 Ca 与 Al 之间的摩尔比接近于 1:2,而在层间距细小的第二相中 Ca 与 Al 之间的摩尔比接近于 1:1。结合相应的研

究报道^[14],可以推断层间距宽大的第二相为 C36 相(复六方结构, $a=0.596\text{ nm}$, $c=1.979\text{ nm}$),而层间距细小的第二相为 C14 相(六方结构, $a=0.624\text{ nm}$, $c=1.015\text{ nm}$)。因此,随着 Ca、Al 质量比增加,合金中的第二相由 C36 相向 C14 相转变,即 AXM5204 合金中的第二相为 C36 相,AXM4304 合金中的第二相为 C36 相与

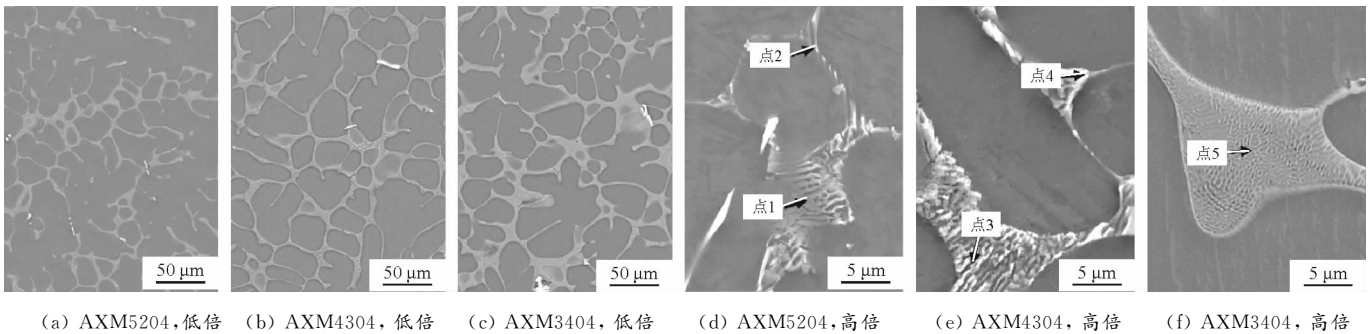


图 2 3 种 Mg-Al-Ca-Mn 合金的铸态 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

表 1 铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金中第二相的 EDS 元素分析

Tab.1 EDS results of secondary phases in as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

点	$x_B/\%$				相
	Mg	Al	Ca	Mn	
1	65.2	22.7	12.0	0.1	(Mg, Al) ₂ Ca
2	73.8	17.5	8.5	0.2	(Mg, Al) ₂ Ca
3	63.4	21.9	14.5	0.2	(Mg, Al) ₂ Ca
4	64.1	21.3	14.4	0.2	(Mg, Al) ₂ Ca
5	77.1	11.8	10.9	0.2	Mg ₂ Ca

C14 相,而 AXM3404 合金中的第二相为 C14 相。

图 3 为铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金 CT 数据进行重建后的三维形貌。可以看出,合金中的 Mg-Ca 相在三维空间中均呈现出密集的树枝状分布,Al-Mn 相在空间中呈现均匀的离散分布。随着 Ca、Al 质量比增加,第二相的枝晶宽度逐渐增大。统计结果显示,3 种铸态合金中 Mg-Ca 相的体积分数依次为 16.7%、22.1% 和 27.6%,对比于 Al-Mn 相,其体积分数依次为 2.7%、3.2% 和 2.4%。综上所述,Ca、Al 质量比会显著影响铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金中第二相的种类、数量以及形貌。

随着 Ca、Al 质量比增加,合金中的第二相由 C36 相向 C14 相转变,第二相的层间距逐渐细化。图 4 为 Mg-Al-Ca 合金体系富 Mg 角的液相线投影图^[12],当温度降低至液相线温度时,开始发生析出反应: $L\rightarrow L+\alpha\text{-Mg}$,直至液相点与曲线 A-B-C-D-E-F 交汇,随后将继续沿着该曲线进行第二相的析出反应。其中,A-B 段发生的是二元共晶反应 $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{C14}$;C 点发生的是三相共晶反应 $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{C14}+\text{C36}$;D 点发生的是二元共晶反应 $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{C36}$;E 点发生的是包晶反应 $L+\text{C36}\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{A12}$;E-F 段发生的是二元共晶反应 $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{A12}$,而合金的凝固路径可以近似认为位于

合金的成分点与 Mg 角点连接的直线上。因此,在 Mg-Al-Ca 合金体系中,Ca、Al 质量比的变化将直接影响液相点与曲线的交汇点,进而影响合金的凝固路径,从而最终决定合金中第二相的种类和形态。

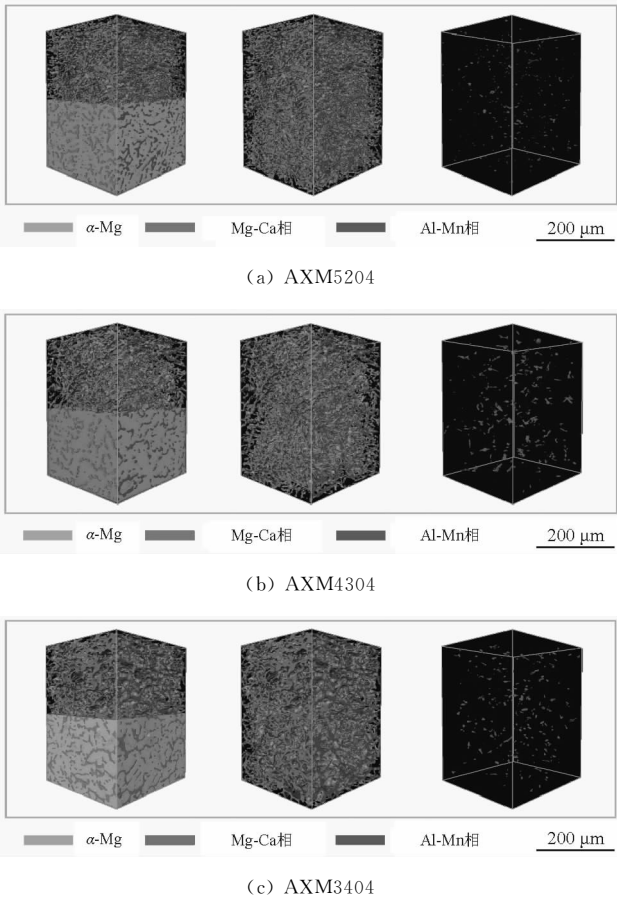


图 3 铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金的三维形貌

Fig.3 Three-dimensional morphologies of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

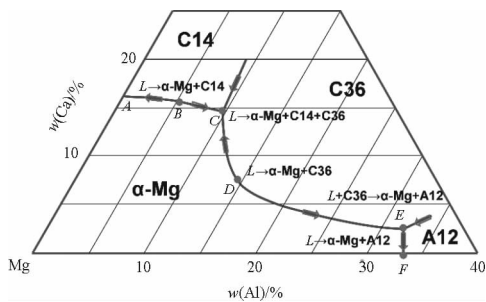


图4 Mg-Al-Ca合金体系富Mg角的液相线投影图
Fig.4 Phase line projection of Mg-rich angle in Mg-Al-Ca alloy system

2.2 铸态 Mg-Al-Ca-Mn 合金的力学性能

图5为3种铸态合金室温下的工程应力-应变曲线,其力学性能见表2。可以看出,随着Ca、Al质量比增加,铸态Mg-Al-Ca-Mn合金体系的屈服强度增加,但是伸长率显著下降。合金中的硬质第二相可以有效钉扎位错,从而导致屈服强度提高^[15],但同时由于硬质第二相与基体之间存在变形不相容性,极易引起应力集中和微裂纹的产生^[16],因而在AXM3404合金中,由于其第二相的体积分数最高以及第二相之间更小的层间距,更容易引起微裂纹的产生和扩展,造成失效断裂。

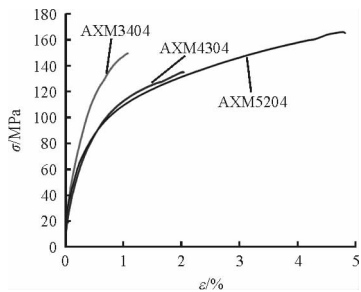


图5 铸态Mg-Al-Ca-Mn合金的应力-应变曲线
Fig.5 Stress-strain curves of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

表2 铸态Mg-Al-Ca-Mn合金的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of as-cast Mg-Al-Ca-Mn alloys

合金	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
AXM5204	82	166	5.0
AXM4304	87	135	2.1
AXM3404	123	149	1.1

3 结论

(1)在铸态Mg-Al-Ca-Mn合金中,随着Ca、Al质量比增加,合金中的第二相由宽大的层片状(Mg, Al)₂Ca相转变为细小的层片状Mg₂Ca相,且第二相的体积分数逐渐增加。依据合金的三元相图,Ca、Al质量比的变化将直接影响合金的凝固路径,进而决定了第二相种类和形态。

(2)铸态Mg-Al-Ca-Mn合金的屈服强度随着Ca、Al质量比的增加从82 MPa增加到123 MPa,而伸

长率从5.0%降低到1.1%。这主要是由于铸态合金中第二相的数量以及层间距所决定的。

参考文献

- [1] 祁庆据,刘勇兵,杨晓红. 镁合金的研究及其在汽车工业中的应用与展望[J]. 汽车工程, 2002, 24(2): 94-100.
- [2] JOOST W J, KRAJEWSK P E. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications[J]. Scripta Materialia, 2017, 128: 107-112.
- [3] SUMITOMO T, CACERES C H, VEIDT M. The elastic modulus of cast Mg-Al-Zn alloys[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(1): 49-56.
- [4] SUH B C, SHIM M S, SHIN K S, et al. Current issues in magnesium sheet alloys: Where do we go from here? [J]. Scripta Materialia, 2014, 84-85: 1-6.
- [5] ZHANG J H, LIU S J, WU R Z, et al. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(7): 277-291.
- [6] 曾小勤. 稀土镁合金研究与应用进展[J]. 稀土信息, 2016(2): 26-29.
- [7] XU S W, OH-ISHI K, KAMADO S, et al. High-strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(3): 269-272.
- [8] JIANG Z T, JIANG B, YANG H, et al. Influence of the Al₂Ca phase on microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Ca alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647(25): 357-363.
- [9] HOMMA T, NAKAWAKI S, KAMADO S. Improvement in creep property of a cast Mg-6Al-3Ca alloy by Mn addition[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(12): 1173-1176.
- [10] ZHANG L, DENG K K, NIE K B, et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-Al-Ca alloys affected by Ca/Al ratio[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A636(11): 279-288.
- [11] CAO H, ZHANG C, ZHU J, et al. Experiments coupled with modeling to establish the Mg-rich phase equilibria of Mg-Al-Ca[J]. Acta Materialia, 2008, 56(18): 5245-5254.
- [12] SUZUKI A, SADDOK N D, JONES J W, et al. Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys [J]. Acta Materialia, 2005, 53(9): 2823-2834.
- [13] LI Z T, QIAO X G, XU C, et al. Enhanced strength by precipitate modification in wrought Mg-Al-Ca alloy with trace Mn addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 836(25): 154689.
- [14] CHAI S S, ZHONG S Y, YANG Q S, et al. Transformation of Laves phases and its effect on the mechanical properties of TIG welded Mg-Al-Ca-Mn alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 120(1): 108-117.
- [15] YU H Y, YAN H G, CHEN J H, et al. Effects of minor Gd addition on microstructures and mechanical properties of the high strain-rate rolled Mg-Zn-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586(15): 757-765.
- [16] LIU H, SUN C, WANG C, et al. Improving toughness of a Mg₂Ca-containing Mg-Al-Ca-Mn alloy via refinement and uniform dispersion of Mg₂Ca particles[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 59(15): 61-71.

(编辑:彭瑾)