

Mg-9Al 合金铸造凝固模型 *

王业双 张咏波 王渠东 马春江 丁文江 朱燕萍

(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 在热力学基础上建立了 Mg-9Al 合金的铸造凝固模型, 考察了 Mg-9Al 合金在铸造凝固条件下的固相分数、体积收缩和微观偏析行为。模拟结果表明, 在本凝固条件下, 合金实际凝固结束温度在共晶温度附近而不是固相线温度, 凝固过程中的体积变化也是非线性的, 在凝固初始阶段收缩较大, 当剩余液相到达共晶成分时收缩较小, 在凝固后期由于发生共晶转变, 产生剧烈的凝固收缩, 模拟结果与实验测试相符合。

关键词 Mg-Al 合金, 数学模型, 凝固, 凝固收缩

中图分类号 O242, TG244

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)05-0539-05

MODELS FOR CASTING SOLIDIFICATION OF Mg-9Al ALLOY

WANG Yeshuang, ZHANG Yongbo, WANG Qudong, MA Chunjiang, DING Wenjiang, ZHU Yanping
State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: WANG Yeshuang. Tel: (021)62932164-122, Fax: (021)62932548, E-mail: wys06@263.net

Manuscript received 2001-04-30, in revised form 2001-08-22

ABSTRACT Models for solidification of Mg-9Al alloy were developed on the basis of thermodynamics. With temperature descending, the nucleation of crystals and their growth proceed continuously all through the range of solidification. Solid fraction, volume shrinkage and segregation in Mg-9Al alloy were studied mathematically during the solidification of casting. The results indicate that solidification ended at about the eutectic temperature, instead of solidus, the change of volume during solidification is non-linear, i.e. quick at initial stage, steady when the remaining liquid having eutectic composition, and seriously shrinkages at the end caused by eutectic transformation. Experimental measurement agrees well with the simulation results.

KEY WORDS Mg-Al alloy, mathematical models, solidification, solidification shrinkage

Mg-9Al 基合金 (AZ91 系列) 由于具有较高的强度和良好的铸造性能, 成为铸造镁合金中应用最为广泛的合金^[1,2]。但是, Al 的加入在提高了合金强度的同时, 也增大了合金凝固区间, 增大了在铸件形成过程中出现凝固缺陷(热裂、缩松、缩孔)的倾向性, 尤其是目前镁合金铸件在向着薄壁、复杂化的方向发展, 这一问题日益突出, 因此深入研究 Mg-9Al 合金凝固行为, 有着重要的意义。

金属的凝固过程分为形核和长大两个过程, Turnbull^[3] 在统计热力学的基础上建立了在过冷金属液内的自发形核和非自发形核理论, 为从微观上建立金属凝固模型奠定了基础。现有的模型是: 假设在纯金属液相中, 形核和长大是发生在转变温度下的某一恒定温度, 由固相分数—时间曲线可以得出当固相分数为 0.53 时液

固转变速度达到最大值^[4]; 变化转变温度, 可以得出相变动力学曲线^[5]。另外, 人们在微观偏析和凝固形态学方面也做了大量工作^[6-9]。但是, 对于具有宽凝固区间的二元合金在铸造条件(非平衡)下的凝固行为, 人们还了解甚少。

本文是以 Mg-9Al 为研究对象, 从热力学角度建立二元合金凝固模型, 以解释二元合金在铸造条件下的凝固行为。

1 数学模型

根据 Mg-Al 二元合金相图^[10], 在平衡凝固条件下固相分数与温度的关系可表示为

$$df_s = \frac{A \cdot C_0}{(T_1 - T_0)^2} \cdot dT_1 \quad (1)$$

其中, f_s 为合金的固相分数; T_1 为平衡凝固条件下合金的温度; A 为由相图所决定的常数; C_0 为溶质 (Al) 的含量; T_0 为溶剂 (Mg) 的熔点。

* 收到初稿日期: 2001-04-30, 收到修改稿日期: 2001-08-22

作者简介: 王业双, 男, 1974 年生, 博士生

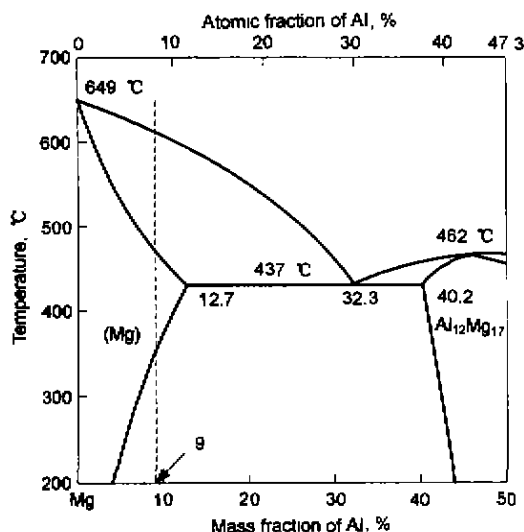


图1 Mg-Al 合金相图(部分)
Fig.1 The Mg-Al system phase diagram (partial)

在实际的铸件凝固过程中, 由于铸型壁和外来核心的作用, 金属的结晶主要是异质形核. 根据 Turnbull 的模型^[3], 在单位时间面积的衬底上, 非自发形核所形成的晶核数可表示为:

$$u_s = \frac{N_s k T_2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{k T_2}\right) \exp\left[-\frac{K \sigma^3 T_1^2 f(\theta)}{\Delta h^2 \cdot (T_1 - T_2)^2 k T_1}\right] \quad (2)$$

在 df_s 的合金液中异质核心的数量可以表示为:

$$I = F \cdot u_s \cdot df_s \quad (3)$$

其中, 异质核心数 u_s 的单位为 $(s \cdot cm^2)^{-1}$; N_s 为分布在异质核心表面的液相原子数; k 为 Boltzmann 常数; T_2 为合金液的实际温度; h 为 Planck 常数; ΔG_A 为原子跃迁穿过液固界面的激活能; K 为晶核形状因子; σ 为表面能; Δh 为凝固过程的焓变; θ 为新生晶体对异质晶核的接触角; $f(\theta) = (2 + \cos\theta) \times (1 - \cos\theta)^2 / 4$; F 为非自发形核衬底的面积, cm^2/g .

为了计算晶粒的体积, 假设: (1) 合金的温度只是时间的函数, $T_2 = T_2(t)$; (2) 晶核在 τ 时刻开始长大; (3) 异质核心非常小, 以至于不影响晶核在各个方向的生长, 且在三维方向上生长速率是一常量, 与过冷度无关, 即 $u_x = u_y = u_z$.

由以上假设可以得出单个晶粒体积的表达式:

$$V = \frac{1}{4} K u_x u_y u_z (t - \tau)^3 \quad (4)$$

对于 df_s 的合金, 在时间间隔 $d\tau$ 内, 合金液内所析出的核心数为: $I d\tau$, 只有当冷却到 df_s 微体积合金的平衡

凝固温度 T_1 以下时, 才有可能形核并长大, 即晶核开始长大时刻 τ 必须大于或等于合金冷却到平衡凝固温度所用的时间 $t(T_1)$. 考虑到晶粒体积 V , 并在时间间隔 $t(T_1)$ 和 t 内进行积分, 即可求得固相的扩张体积^[4]:

$$W_{ex} = \int_{t(T_1)}^t V \cdot I d\tau = \int_{t(T_1)}^t \frac{1}{4} K u_x u_y u_z (t - \tau)^3 F \cdot \frac{N_s k T_2(t)}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{k T_2(t)}\right] \exp\left[-\frac{K \sigma^3 T_2^2 f(\theta)}{\Delta h^2 \cdot [T_2 - T_1(t)]^2 k T_2(t)}\right] d\tau$$

扩张体积 W_{ex} 可以分为三个部分^[4]: 实际已经转变的体积 W , 在已经转变了的体积中又“析出”的晶粒体积和晶粒之间重叠的体积.

并分别假设扩张质量和实际已转变的质量为:

$$M_{ex} = W_{ex} \cdot \rho_s(t) \quad (5)$$

$$M = W \cdot \rho_s(t) \quad (6)$$

在单位质量的合金液中 dM 和 dM_{ex} 的关系可以表示为:

$$\frac{dM}{dM_{ex}} = 1 - M \quad (7)$$

转变质量为:

$$M = 1 - \exp(-M_{ex}) \quad (8)$$

在合金液 df_s 内, 已凝固的质量可表示为 $M df_s$, 当合金的温度为 T_2 时, 整个单位质量的合金所析出的固相为:

$$f'_s(T_2) = \int_{T_{liq}}^{T_{sol}} M \frac{A}{(B + T_1)^2} dT_1 \quad (9)$$

将式(9)代入式(10)得:

$$f'_s(T_2) = \int_{T_{liq}}^{T_{sol}} [1 - \exp(-M_{ex})] \frac{A}{(B + T_1)^2} dT_1 \quad (10)$$

由此可以求得合金的体积:

$$V(T_2) = \frac{f'_s(T_2)}{\rho_s(T_2)} + \frac{1 - f'_s(T_2)}{\rho_l(T_2)} \quad (11)$$

在通常的铸造条件下的晶粒尺度范围内可以认为, 在固相中无扩散而液相中完全扩散, 根据 Scheil 方程^[11], 剩余液相中的溶质成分可以表示为:

$$C_L(T_2) = C_0 [1 - f'_s(T_2)]^{k_0 - 1} \quad (12)$$

其中, k_0 为溶质分配系数.

固相中溶质的平均含量可以表示为:

$$\bar{C}_s(T_2) = \frac{C_0 - [1 - f'_s(T_2)] \cdot C_L(T_2)}{f'_s(T_2)} \quad (13)$$

由式 (12) 和 (13) 可以分别计算出已凝固部分和未凝固部分的密度:

$$\rho_L(T_2) = [1 - C_L(T_2)] \cdot \rho_{L,Mg}(T_2) + C_L(T_2) \cdot \rho_{L,Al}(T_2) \quad (14)$$

$$\rho_s(T_2) = [1 - \bar{C}_s(T_2)] \cdot \rho_{s,Mg}(T_2) + \bar{C}_s(T_2) \rho_{s,Al}(T_2) \quad (15)$$

其中 $\rho_{L,Mg}(T_2)$, $\rho_{L,Al}(T_2)$, 和 $\rho_{s,Al}(T_2)$ 分别为液态 Mg、液态 Al、固态 Mg 和固态 Al 的密度函数。

随着液相中溶质的富集, 液相成分 $C_L(T_2)$ 到达共晶成分 C_E 。当合金温度 T_2 到达冷却到共晶温度 T_E 以下, 则剩余合金液发生共晶转变。根据方程 (5), (9) 可以分别计算出剩余液相共晶转变的扩张体积和扩张质量:

$$W_{eut.ex} = \int_{t(T_{eut})}^t \frac{1}{4} K u_x u_y u_z (t - \tau)^3 F \cdot \frac{N_s k T_2(t)}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{k T_2(t)}\right] \cdot \exp\left\{-\frac{K \sigma^3 T_{eut}^2 f(\theta)}{\Delta h^2 \cdot [T_{eut} - T_2(t)]^2 k T_2(t)}\right\} d\tau \quad (16)$$

$$f_{eut}(T_2) = [1 - f_s(T_2)] \cdot \{1 - \exp[W_{eut.ex} \rho_{eut.sol}(T_2)]\} \quad (17)$$

其中, $t(T_{eut})$ 为到达共晶温度 T_E 时的时间; 进而单位质量合金的固相分数和体积可以分别表示为:

$$f_s(T_2) = f'_s(T_2) + f_{eut}(T_2) \quad (18)$$

$$V_0(T_2) = \frac{f'_s(T_2)}{\rho_{sol}(T_2)} + \frac{f_{eut}(T_2)}{\rho_{eut.sol}(T_2)} + \frac{1 - f'_s(T_2) - f_{eut}(T_2)}{\rho_{eut.sol}(T_2)} \quad (19)$$

2 应用分析

利用以上模型对 Mg-9Al 合金的凝固过程进行了模拟, 所采用物理参数如下: $N_s = 1.1842 \times 10^{19}$ [12]; $\Delta G_A = 0.5 \text{ eV}$ [13]; $\sigma = 0.1 \text{ N/m}$ [13], $\Delta h = 375.5 \text{ kJ/kg}$ [12]; $K = 16\pi/3$ (假如晶粒为球形); $\theta = 10^\circ$; $u = 0.01 \text{ cm/s}$; $v = 0.5 \text{ K/s}$; $F = 0.04 \text{ m}^2/\text{kg}$, 其中 $\rho_{sol}(T_2)$, $\rho_{liq}(T_2)$, $\rho_{s,s}(T_2)$, $\rho_{s,l}(T_2)$, $\rho_{b,s}(T_2)$, $\rho_{b,l}(T_2)$,

$\rho_{eut.sol}(T_2)$, $\rho_{eut.liq}(T_2)$ 的选择见参考文献 [12]。模拟结果如图 2 所示。

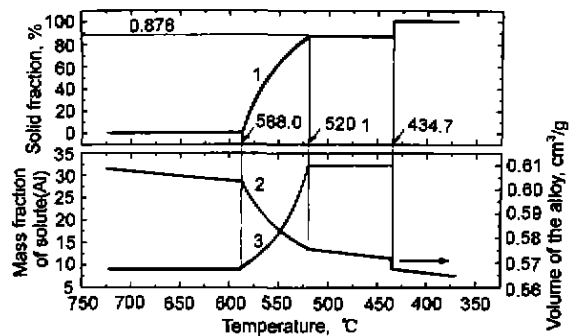


图 2 对 Mg-9Al 合金凝固过程的模拟计算结果

Fig.2 The calculated results of Mg-9Al alloy solidified process using the models
1-Solid fraction 2-Volume of the alloy 3-Solute (Al) in remaining liquid

由模拟结果可以看出, 在凝固的初始阶段, 只发生液态收缩, 当温度下降到低于液相线温度 (594 °C 左右) 的 588.0 °C 时, 开始有固相析出 (曲线 1)。由式 (2) 可以看出, 金属液内的异质形核率与过冷度成指数关系, 所以当金属温度低于相应的临界过冷度后, 在短时间内产生大量的晶核, 初生晶核小而分散, 有着很大的表面积, 体积生长快, 造成固相分数 (曲线 1) 快速增大, 并产生较大的凝固收缩 (曲线 2)。由于枝晶偏析作用, 剩余液相溶质 (Al) 浓度 (曲线 3) 不断升高, 当温度到达 520.1 °C 时, 剩余液相到达共晶成分 (32.3% Al), 这时由于合金未到达共晶温度, 所以此刻不再有固相析出, 同时液相的成分也不再变化, 固液相到达“平衡”状态。当温度下降到共晶温度 (437 °C) 以下的 434.7 °C 时, 剩余合金液发生共晶反应。由于共晶温度在相图上是一点, 共晶成分的合金液在很短的时间内凝固结束, 产生一个相应的“冲击”收缩 (曲线 2)。

由以上的分析可以看出, 在凝固后期剩余液相快速凝固, 导致产生一个快速的体积收缩, 并且, 当合金处于零塑性温度和固相线温度时, 合金的塑性为零, 强度也非常低, 由凝固产生的拉伸应力很容易将晶粒拉开 [14]。这时, 晶粒间很薄的液相膜无法让其它液相及时补缩, 所以很容易产生热裂。因此, 由于共晶转变在合金凝固后期很容易产生热裂。

3 实验

本作者曾对砂型铸造条件下的 Mg-9Al 合金进行了冷却曲线分析和铸态组织分析, 并利用自行设计的测试系统对合金的凝固收缩力进行了测试研究 [15]。由于 Mg-9Al 合金本身的热裂倾向性比较小, 一般测试装置很难直接测得凝固收缩力的释放。本文作者通过实验研究发现微

量 Zn 的加入可以降低晶界低熔点合金的凝固温度, 从而明显增加合金的热裂倾向性. 微量 Zn 的加入对 Mg-Al 合金的组织不会产生明显影响 (只有当 Zn/Al 比超过 1:3 时才有 Mg-Al-Zn 相形成^[16]), 所以在测试合金凝固收缩力的实验时采用 Mg-9Al-0.8Zn(AZ91) 代替 Mg-9Al 合金.

从冷却曲线 (图 3) 可以看出, 在平均冷速为 0.53 K/s 的实验条件下 (模拟计算中采用的冷却速度为 0.5 K/s), Mg-9Al 合金的实际凝固结束温度为 432.3 °C, 与 Mg-Al 的共晶温度 437 °C 很接近. 由金相组织可以看出, 在上述实验凝固条件下的铸态组织 (图 4) 中有 10% 左右的共晶组织出现. 这与模拟结果 0.122 很接近. Mg-9Al-0.8Zn (AZ91) 合金的凝固收缩力曲线 (图 5) 表明, 在凝固结束温度 424.2 °C 附近 (曲线 1, b 点), 存在一收缩力的释放 (曲线 2, d 点), 并结合合金相分析表明确实有小的热裂纹产生^[15].

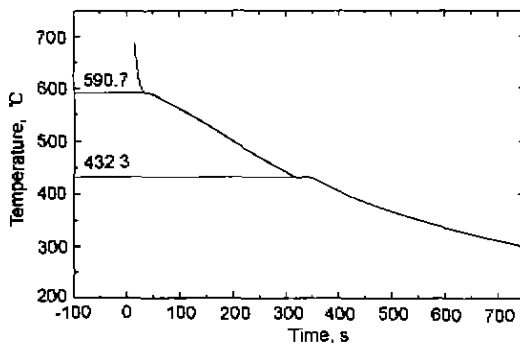


图 3 Mg-9Al 合金凝固曲线 (砂型)

Fig.3 Cooling curve of Mg-9Al alloy (sand mold) (practical solidification temperature being 432.3 °C approximate to eutectic temperature 437 °C of Mg-Al system)

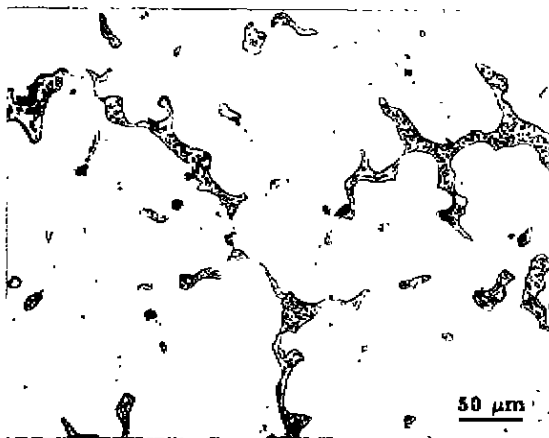


图 4 Mg-9Al 合金的铸态组织 (冷速 0.53 K/s)

Fig.4 As-cast structure of Mg-9Al alloy at cooling rate of 0.53 K/s, showing 10% eutectic structure which is agreement with simulated result of 0.122

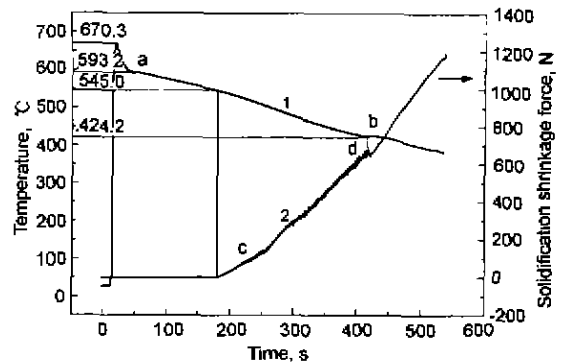


图 5 Mg-9Al-0.8Zn(AZ91) 合金凝固过程中凝固应力 / 温度曲线^[15]

Fig.5 Curves of stress and temperature of Mg-9Al-0.8Zn(AZ91) alloy during solidification^[15]

4 结论

本文以凝固热力学为基础, 以宽结晶范围合金在连续冷却条件下的凝固行为为对象, 建立了二元合金凝固动态数学模型. 为更真实地模拟铸造条件下二元合金的凝固行为奠定了理论基础. 本模型考虑了实际凝固过程中的异质形核润湿角、异质形核表面积、冷却速度等因素的影响, 对 Mg-9Al 在通常铸造条件下的固相分数变化、溶质偏析和凝固收缩行为进行了考察.

由于枝晶偏析作用, 随着凝固的进行剩余液相中溶质 (Al) 的浓度不断升高, 到达共晶成分时合金温度为 520.1 °C. 由于此时合金温度高于共晶温度, 固相停止析出. 当合金冷却到共晶温度以下 434.7 °C 时, 剩余液相在短时间内发生共晶转变. 与固相分数的变化相对应, 凝固过程中体积也随时间呈非线性变化. 在凝固的初期由于固液转变, 体积收缩比较剧烈; 当剩余液相到达共晶成分而合金温度尚高于共晶温度时, 由于没有相转变体积收缩较小. 在凝固后期由于共晶转变的发生合金产生一剧烈收缩, 此时合金尚处于糊状区, 周围合金液补缩困难, 并且此时合金基体零塑性、低强度, 所以即使在低应力下也很容易产生热裂.

通过对 Mg-9Al(或 AZ91) 合金冷却曲线、凝固应力曲线和铸态组织的金相分析验证了模拟结果的正确性.

参考文献

- [1] Lü Y Z, Wang Q D, Zeng X Q, Ding W J, Zhai C C, Zhu Y P. *Mater Sci Eng*, 2000; A278: 66
- [2] Lee S, Lee S H, Kim D H. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 1221
- [3] Turnbull D. *J Appl Phys*, 1950; 21: 1022
- [4] Feng D, Wang Y N, Qiu D R. *Metals Physics*. Beijing: Science Press, 1975: 440
(冯 端, 王业宁, 丘第荣. 金属物理. 北京: 科学出版社, 1975)

- [5] The Chinese Society for Metals, The Chinese Society for Nonferrous. *Metals Physical Properties Handbook*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1987: 437
(中国金属学会、中国有色金属学会. 金属物理性能手册. 北京: 冶金工业出版社. 1987: 437)
- [6] Liang D, Jie W, Jones H. *J Cryst Growth*, 1994; 135: 561
- [7] Young K P, Kirkwood D H. *Metall Trans*, 1975; 6A: 197
- [8] Jackson K A, Hunt J K. *TMS AIME*, 1966; 236: 1129
- [9] JIE W Q, Zhou Y H. *Metall Trans*, 1989; 20B: 723
- [10] Chinese Mechanical Engineering Academy. *Foundry Manual (Vol.3)*. Beijing: Machinery Industry Press, 1993.2
(中国机械工程学会. 铸造手册(铸造非铁合金卷). 北京 机械工业出版社. 1993. 2)
- [11] Clyne T W, Davies G J. *Br Foundryman*, 1981; 74: 65
- [12] American Society for Metals. *Metals Handbook (Ninth Edition Volume 2, Properties and Selection Nonferrous Alloys and Pure Metals)*. Beijing: Machinery Industry Press, 1994; 4: 751
(美国金属学会. 金属手册(第九版, 第二卷性能与选择: 有色合金及纯金属). 北京. 机械工业出版社. 1994.4)
- [13] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. London: Butterworths, 1976, 45
- [14] Young M W, Tae-Jung Y, Dong J S, Kyu H O. *Metall Mater Trans*, 2000; 31B: 779
- [15] Wang Y S, Ding W J, Wang Q D, Zhu Y P. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 527
(王业双, 丁文江, 王渠东, 朱燕萍. 金属学报. 2001; 37: 527)
- [16] Humble P. *Mater Forum*, 1997; 21: 45