

Sb 对过共晶 Mg-4.8%Si 合金中 Mg₂Si 初晶变质的影响

郭小宏, 杜 军, 李文芳, 彭继华

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 利用 Mg-20%Sb 中间合金对过共晶 Mg-4.8%Si 合金进行变质处理, 考察 Sb 的含量对 Mg₂Si 初晶变质效果(主要包括形态和尺寸)的影响规律, 并讨论其变质机制。结果表明: Sb 的加入量是决定其能否有效变质过共晶 Mg-4.8%Si 合金中 Mg₂Si 初晶的重要因素; 在未变质的过共晶 Mg-Si 合金中, Mg₂Si 初晶以粗大的树枝晶状为主; 当 Sb 加入量低于 0.8%(质量分数)时, Mg₂Si 初晶形态无明显改善, 其平均尺寸略有降低; 当 Sb 加入量达到并超过 1.2%后, Sb 才能有效变质过共晶 Mg-4.8%Si 合金中 Mg₂Si 初晶, 且 Mg₂Si 初晶呈细小的颗粒状弥散分布, 其平均尺寸迅速减小; 其变质机制应与残留在熔体中弥散分布的 Mg₃Sb₂ 粒子作为 Mg₂Si 初晶的形核核心有关。

关键词: 过共晶 Mg-Si 合金; Sb; 变质; Mg₂Si 初晶

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

Effect of Sb on modification of primary Mg₂Si crystal in hypereutectic Mg-Si alloy

GUO Xiao-hong, DU Jun, LI Wen-fang, PENG Ji-hua

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The hypereutectic Mg-4.8%Si alloy was modified by using Mg-20%Sb master alloy. The effect of Sb addition on the modification of primary Mg₂Si crystals and its modification mechanism were investigated. The results show that the Sb content is a significant factor that determines the modification effect of primary Mg₂Si crystals. The primary Mg₂Si crystals are mainly coarse dendritic for the unmodified hypereutectic Mg-4.8%Si alloy. The morphologies of primary Mg₂Si crystals can not be effectively modified by Sb under the condition of Sb content less than 0.8%. The average sizes of primary Mg₂Si crystals slightly decrease. With the Sb addition increasing to 1.2%, the primary Mg₂Si crystals are effectively modified into small particles, which distribute uniformly. Compared with the unmodified hypereutectic Mg-4.8%Si alloy, the average sizes of the primary Mg₂Si crystals for the modified Mg-4.8%Si alloy by 1.2%Sb addition drastically decrease. The modification mechanism should be associated with the Mg₃Sb₂ particles remained in the hypereutectic Mg-4.8%Si melt modified by Mg-20%Sb master alloy. The Mg₃Sb₂ particles should act as nucleating substrates of the primary Mg₂Si crystals during solidification.

Key words: hypereutectic Mg-Si alloy; Sb; modification; primary Mg₂Si crystal

作为最轻质的金属结构材料, 镁合金在汽车行业受到广泛重视, 但镁合金较差的高温蠕变性能使其应用受到一定的限制, 如何提高其高温蠕变性能一直备受关注^[1-2]。其中, 对 Mg 进行 Si 合金化, 利用两者

原位反应生成 Mg₂Si 作为强化相已被证明是提高镁合金高温蠕变性能的有效途径^[2-3]。但因 Mg₂Si 相常以粗大的汉字状或树枝晶形式存在, 其强化效果受到一定抑制, 控制和改善 Mg₂Si 相的形态、尺寸和分布对

于提高 Mg₂Si 相的强化效果甚为关键^[4-9]。微合金化, 如 Sb^[4-6]、Ca^[7]、P^[7-8]和 RE^[9]等可有效改善 Mg₂Si 相的形态、尺寸和分布。但 Ca 会增加镁合金的热裂倾向, 而 P 变质会产生环境污染, RE 的价格较为昂贵。YUAN 等^[4]和 SRINIVASAN 等^[5]的研究表明: Sb 能有效变质 Mg₂Si 相并改善 Mg-Al-Si 合金的高温蠕变性能; 但杨明波等^[6]的研究表明, Sb 不能有效变质 Mg₂Si 相。需要注意的是, 以上研究^[4-6]均是针对 Mg-Al-Si 中共晶 Mg₂Si 相而言的, 而对 Sb 能否有效变质过共晶 Mg-Si 合金中 Mg₂Si 初晶的研究报道较为少见。本文作者拟考察 Sb 对过共晶 Mg-Si 合金中 Mg₂Si 初晶的变质规律, 以期对扩展含 Mg₂Si 相镁合金的应用领域提供有益的信息。

1 实验

以纯镁(>99.7%, 质量分数)、纯硅(>99%)、纯铈(>99.9%)为原材料, 分别制备出目标成分为 Mg-5%Si 和 Mg-20%Sb 的中间合金。分析得知 Mg-Si 合金中 Si 含量约为 4.8%^[10]。由 Mg-Si 二元相图^[11]可知, 该合金是一种典型的过共晶 Mg-Si 合金(共晶点为 1.36%Si)。本研究中 Sb 的设定加入量依次为 0.4%、0.8%、1.2%和 2.0%。称取 Mg-4.8%Si 合金约 20 g, 利用直径为 $d30$ mm 的低碳钢坩锅在电阻炉中熔炼, 采用熔剂保护, 熔化温度为 800 °C。合金熔化后利用 MgO 棒人工搅拌 1 min, 然后加入所设定的 Sb 含量相应所需要质量的 Mg-20%Sb 中间合金, 保温 10 min 后再充分搅拌, 并继续保温 10 min 后出炉浇注到预热至 500 °C 的钢模中, 得到尺寸为 $d20$ mm \times 25mm 的棒状试样。距试样底端 10 mm 处截取试样, 对该端面经标准程序制备金相试样, 并抛光, 利用 2%HF(体积分数)水溶液腐蚀。利用扫描电镜(SEM)观察金相组织, 利用 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相组成。

2 结果与分析

2.1 未经 Sb 变质合金的铸态组织

图 1 所示为未经 Sb 变质处理的 Mg-4.8%Si 合金的铸态组织及其 XRD 谱。XRD 谱(图 1(c))分析表明, Mg-4.8%Si 合金主要由 α -Mg 和 Mg₂Si 相组成。在低倍 SEM 像(见图 1(a))中的白色树枝状物质即为 Mg₂Si

相(初晶)。由高倍 SEM 观察(见图 1(b)), Mg₂Si 主要包括 Mg₂Si 初晶(见 A 所示白色区域), 主要特征为树枝晶状; α -Mg 相(见 B 所示黑色区域), 包括“孤岛”颗粒状以及初晶 Mg₂Si 相周围的“晕”状区域; 其余部分为 α -Mg+Mg₂Si 共晶组织(见 C 所示灰色区域)。关于过共晶 Mg-Si 合金的组织形成过程在作者的前期研究^[10]及其 PAN 等^[12]的研究中已有较为详尽的分析, 在此不再赘述。本研究中主要考察 Sb 对 Mg₂Si 初晶形态和尺寸的影响规律, 而 Sb 对过共晶 Mg-Si 合金中 α -Mg 相和共晶组织的影响将在进一步的研究中报道。

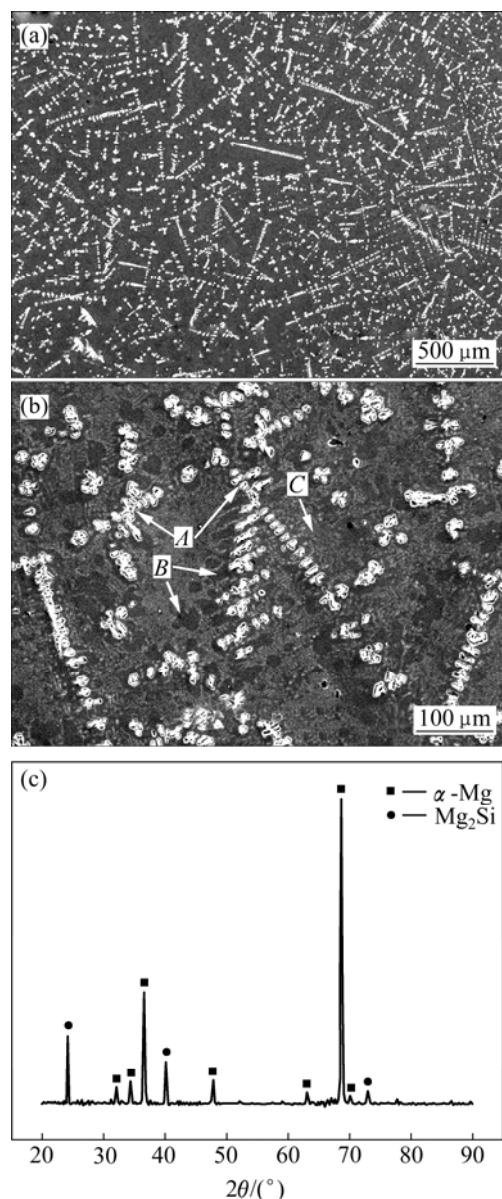


图 1 Mg-4.8%Si 合金的低倍和高倍组织形貌及其 XRD 谱
Fig.1 Low(a) and high(b) magnification morphologies and XRD pattern(c) of Mg-4.8%Si alloy

2.2 Sb 对 Mg_2Si 初晶变质的影响

图2所示为经不同Sb含量变质的Mg-4.8%Si合金的低倍SEM像。由图2可以看出,经0.4%Sb变质后, Mg_2Si 初晶的尺寸得到一定的细化,但仍主要呈树枝状晶形态;Sb含量增加到0.8%后, Mg_2Si 初晶的尺寸和形态无明显变化;当Sb含量增加到1.2%后, Mg_2Si 初晶的尺寸明显细化,颗粒状 Mg_2Si 初晶的数量明显增加;随着Sb含量进一步增加到2.0%时, Mg_2Si 初晶的尺寸进一步细化,而且分布更加均匀。

在高倍观察条件下,经0.4%Sb和0.8%Sb变质的Mg-4.8%Si合金中 Mg_2Si 初晶的形态与未变质 Mg_2Si 初晶的形态相近,以粗大的树枝晶为主(见图1(b))。而对于1.2%Sb和2.0%Sb变质的Mg-4.8%Si合金,虽然仍可观察到部分粗大的树枝状 Mg_2Si 初晶,但其数量很少,尺寸明显细小。图3所示为经2.0%Sb变质的Mg-4.8%Si合金的高倍SEM像。由图3可看出,在高倍观察条件下,对于低倍下呈现颗粒状的 Mg_2Si 初晶并非形状完整的颗粒,大部分颗粒的断面呈现出“花瓣”状对称结构(见图3中A所示)。

为定量描述Sb含量对 Mg_2Si 初晶尺寸的影响规

律,本研究选择适当倍数的SEM像,测量照片中所有 Mg_2Si 初晶的一次轴的长度,将该长度作为该初晶颗粒的尺寸,每个试样大约测量数据100个左右,然后取平均值,并得到其尺寸分布范围。图4所示为Sb含量与 Mg_2Si 初晶的平均尺寸及其尺寸分布范围之间的关系。由图4可看出,对于未变质的Mg-4.8%合金,其 Mg_2Si 初晶的平均尺寸大约为320 μm ,尺寸分布范围较广,约在170 μm 到650 μm 之间;而经0.4%Sb和0.8%Sb变质后,其平均尺寸分别下降至大约230和220 μm ,其范围均在120 μm 到440 μm 之间;当Sb加入量为1.2%Sb时, Mg_2Si 初晶的平均尺寸迅速降至大约为85 μm ,其尺寸分布范围均在50 μm 到220 μm 之间;但随Sb含量进一步增加至2.0%,其平均尺寸大约为70 μm ,下降不大,尺寸分布范围在50 μm 到190 μm 之间。

由此可见,利用Mg-20%Sb中间合金对过共晶Mg-4.8%Si合金进行Sb合金化变质处理,加入量是决定Sb能否有效变质 Mg_2Si 初晶的重要因素,只有在当加入量较大(>0.8%)的情况下,Sb才可以有效变质 Mg_2Si 初晶,而当含量低于0.8%时,变质效果并不显著。

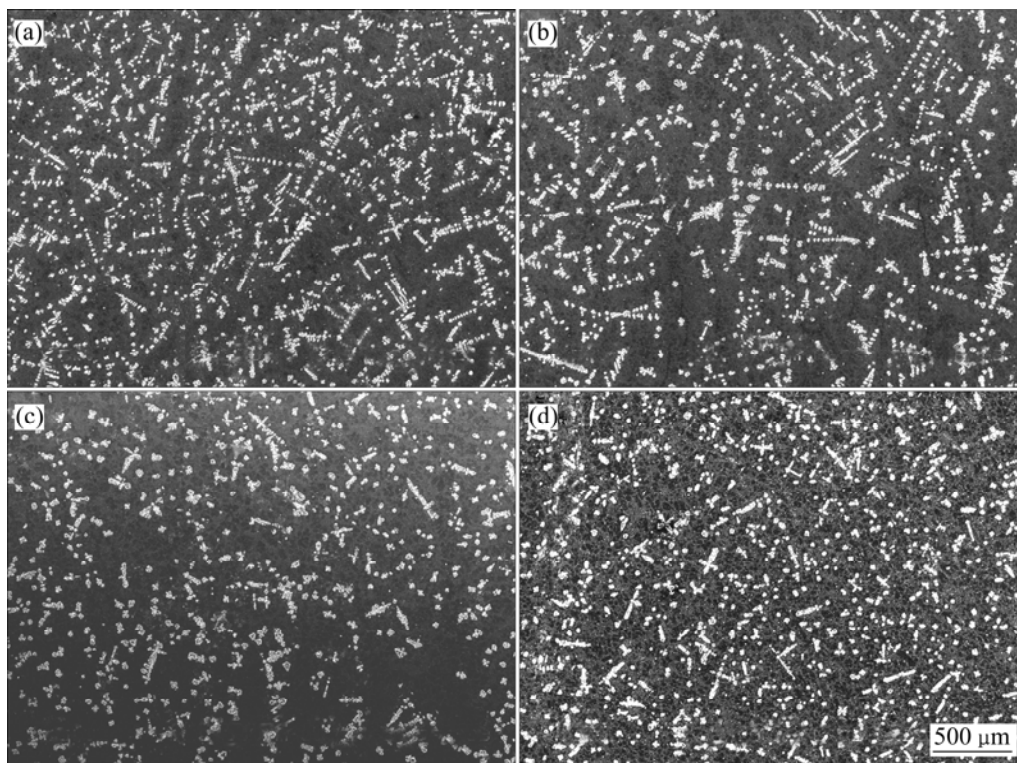


图2 经不同Sb含量变质的Mg-4.8%Si合金的低倍SEM像

Fig.2 Low magnification SEM images of Mg-4.8%Si alloy modified with different Sb contents: (a) 0.4%; (b) 0.8%; (c) 1.2%; (d) 2.0%

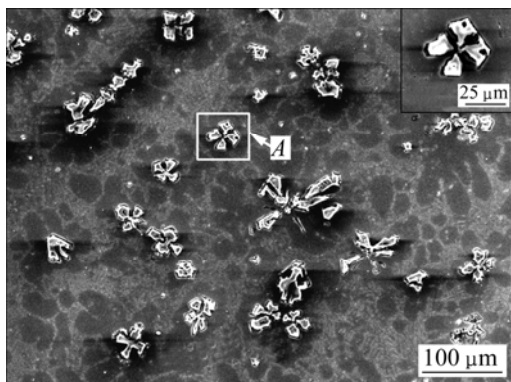


图3 经 2.0%Sb 变质的 Mg-4.8%Si 合金的高倍 SEM 像

Fig.3 High magnification SEM image of Mg-4.8%Si alloy modified with 2.0%Sb

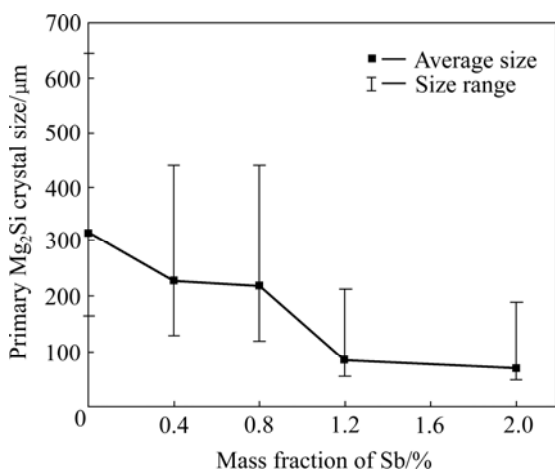


图4 Sb 含量对 Mg₂Si 初晶尺寸的影响

Fig.4 Effect of Sb content on primary Mg₂Si crystal size

3 分析和讨论

关于 Sb 变质镁合金中 Mg₂Si 相形态的机理, 较为广泛的观点是认为 Sb 与 Mg 在熔体中形成 Mg₃Sb₂ 相(六方结构), 该相的(0001)晶面与 Mg₂Si 相(面心立方结构)的(111)晶面之间的晶格错配度为 2%, 因此, Mg₃Sb₂ 可以作为 Mg₂Si 相的异质形核核心^[4]。YUAN 等^[4]和 SRINIVASAN 等^[5]分别发现, 0.5%Sb 和 0.2%Sb 均可有效变质 Mg-Al-Si 合金中的共晶 Mg₂Si 相, 且在变质后的 Mg₂Si 颗粒中心均发现 Mg₃Sb₂ 存在的证据。当 Sb 加入后, 形成了大量弥散分布的 Mg₃Sb₂ 粒子作为 Mg₂Si 的形核核心, 从而使得 Mg₂Si 相有效细化。对于 Sb 变质 Mg₂Si 相, 另一种观点认为 Sb 是表面活性元素^[13], 在 Mg₂Si 相生长过程中 Sb 富集在 Mg₂Si

相的生长界面上, 从而形成界面偏析。对于具有面心立方结构的 Mg₂Si 相, 其优先生长晶向为(100)^[14], Mg₂Si 初晶的生长方式及其最终形态取决于(100)晶向和(111)晶向之间的相对生长速度 $V^{[14]}$ 。若 $V_{(100)}/V_{(111)} > \sqrt{3}$, 则 Mg₂Si 会按照树枝晶方式生长成粗大的树枝状晶^[14]。但在存在变质元素的情况下, 溶质原子会偏析富集于生长界面并抑制优先生长晶向的生长速度, 从而调整两晶向之间的相对速度, 获得细小颗粒。众所周知, 溶质对晶体生长的抑制作用与其偏析能力有关, 可用 $k(m-1)$ 来衡量, 其中 k 为溶质分配系数, 而 m 为液相线斜率, 溶质 $k(m-1)$ 越大, 其抑制晶体生长的能力越强^[15]。因此, $k(m-1)$ 又被称为晶体生长抑制因子(Growth restriction factor, GRF)^[15]。杨明波等^[6]对比研究 Sr 和 Sb 对 Mg-Al-Si 合金中的共晶 Mg₂Si 相的变质效果, 结果表明: 微量的 Sr (<0.1%) 即可有效变质细化共晶 Mg₂Si 颗粒, 而 Sb 加入量为 0.4% 都没有明显的变质效果。对比镁熔体中的 $k(m-1)$ 数值, Sr 的为 3.51, 而 Sb 的仅为 0.53^[15]。由此可见, Sr 有效变质细化共晶 Mg₂Si 颗粒可能与其在镁熔体中较高的偏析能力有关, 而 Sb 因其偏析能力较低而不能起到有效的晶体生长抑制作用。

显然, 上述研究结果有互相矛盾之处, 但值得注意的是, 上述研究中 Sb 合金化途径不一致。SRINIVASAN 等^[5]和杨明波等^[6]分别利用 Al-10%Sb 中间合金和纯 Sb 进行 Sb 合金化变质处理。对比 Mg-Sb 和 Mg-Si 二元相图^[11], 共晶 Mg₂Si 相的生成温度约为 638 °C, 而 Mg-Sb 共晶反应生成 Mg₃Sb₂ 的反应温度为 629 °C。这意味着在利用纯 Sb 进行变质的条件下在共晶 Mg₂Si 相形成时熔体中还未大量生成 Mg₃Sb₂ 粒子, 且因 Sb 不能有效抑制 Mg₂Si 颗粒的生长, 因此, 在利用纯 Sb 进行 Sb 变质处理的条件下, Sb 不能有效变质 Mg₂Si 相。而 SRINIVASAN 等^[5]是利用 Al-10%Sb 中间合金进行变质处理, 从 Al-Sb 二元相图^[11]可知, Al-10%Sb 合金应由 Al+AlSb 两相组成, AlSb 化合物熔点较高(1 060 °C), 较为稳定。与 AlSb 相比, Mg₃Sb₂ 的熔点更高(1 245 °C), 应更为稳定。因此, SRINIVASAN 等^[5]在 Mg₂Si 颗粒核心发现的 Mg₃Sb₂ 粒子可能是 AlSb 与 Mg 发生置换反应生成的, 大量 Mg₃Sb₂ 粒子的生成有效细化了共晶 Mg₂Si 相。基于以上分析和讨论, 本文作者认为对于 Sb 能否有效变质共晶 Mg₂Si 相与熔体中是否存在大量弥散分布的 Mg₃Sb₂ 粒子并作为 Mg₂Si 相的形核核心有关。

在本研究中, 利用 Mg-20%Sb 中间合金对 Mg-4.8%Si 熔体进行 Sb 变质处理。图 5 所示为经不同 Sb 含量变质的 Mg-4.8%Si 合金的 XRD 谱。由图 5 可以看出, Mg-4.8%Si 合金经 Sb 变质处理后, 其主要相仍为 Mg 和 Mg₂Si, 另外还有少量的 Mg₃Sb₂ 相存在。对于 Mg-20%Sb 合金, 由 Mg-Sb 二元相图^[11]可知, 其常温下的相组成为 Mg 和 Mg₃Sb₂, 当含 Mg₃Sb₂ 相的中间合金被加入 Mg-4.8%Si 熔体(800 °C)并保温一段时间后, 部分 Mg₃Sb₂ 可能溶解以单质 Sb 的形式存在与熔体中。另外, 因 Mg₃Sb₂ 熔点较高, 应仍有部分 Mg₃Sb₂ 粒子存在于熔体中。在加入量一定的情况下, Mg₃Sb₂ 粒子溶解和存在的相对含量应与在中间合金投入后的保温时间有关。当浇注后, Mg₂Si 初晶在 761 °C 开始从 Mg-4.8%Si 熔体中开始析出^[10], 此时残留在熔体中的 Mg₃Sb₂ 粒子便可作为 Mg₂Si 初晶的形核核心。从图 2 和 4 可以看出, 在本研究条件下, 只有当 Sb 含量达到 1.2%后, Sb 才能有效变质 Mg₂Si 初晶。这可能与中间合金加入量影响残留在熔体中 Mg₃Sb₂ 粒子的数量有关。当加入量较低时, Mg-20%Sb 中间合金中的 Mg₃Sb₂ 会大部分溶解, 并随着加入量的增加逐渐趋于饱和; 随着加入量的进一步增加, Mg₃Sb₂ 的溶解量会明显降低, 并导致 Mg₃Sb₂ 粒子的残留量显著增加, 大量残留的弥散分布的 Mg₃Sb₂ 粒子作为 Mg₂Si 初晶的形核核心。因此, 当 Mg-20%Sb 中间合金的加入量增加到 1.2%后, Mg₂Si 初晶得到有效变质, 其平均尺寸显著降低, 初晶颗粒的尺寸分布范围显著变小。综上所述可以看出, 利用 Sb 对 Mg-4.8%Si 合金中 Mg₂Si 相进行变质, 调整 Sb 合金化途径, 控制熔体中 Mg₃Sb₂ 粒子的数量对于变质效果的影响较为关键。

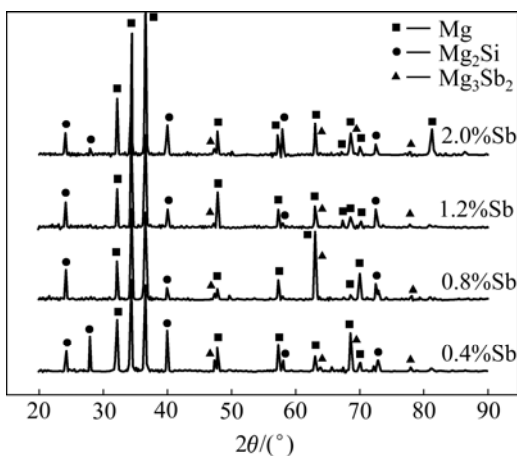


图 5 经不同 Sb 含量变质的 Mg-4.8%Si 合金的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of Mg-4.8%Si alloy modified with different Sb contents

4 结论

1) 加入量是决定 Sb 能否有效变质 Mg₂Si 初晶的重要因素。当 Sb 加入量低于 0.8%时, 无明显变质效果, Mg₂Si 初晶仍以粗大的树枝状晶为主; 而 Sb 加入量达到并超过 1.2%后, 变质效果显著, Mg₂Si 初晶以细小的颗粒状为主。

2) Sb 加入量对 Mg₂Si 初晶颗粒尺寸的影响存在临界范围, 当 Sb 加入量为 0.4%时, 其平均尺寸从大约 320 μm 降至大约 230 μm; 而 Sb 加入量增至 0.8%时, 其尺寸仅降至约 220 μm; 但当 Sb 加入量达到 1.2%时, 其平均尺寸迅速降至 85 μm; 进一步增加 Sb 加入量至 2.0%, 其尺寸仅降至 75 μm。

3) Mg-20%Sb 中间合金对于过共晶 Mg-4.8%Si 合金中初晶 Mg₂Si 相变质应与残留在熔体中弥散分布的 Mg₃Sb₂ 粒子可作为 Mg₂Si 初晶的形核核心有关, 控制熔体中 Mg₃Sb₂ 粒子的数量对于变质效果的影响甚为关键。

REFERENCES

- [1] DIERINGA H, KAINER K U. Magnesium—future material for automobile industry?[J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2007, 38: 91–96.
- [2] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications[J]. *International Materials Reviews*, 2004, 49: 13–30.
- [3] ZHANG P. Creep behavior of the die-cast Mg-Al alloy AS21[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(4): 277–282.
- [4] YUAN G Y, LIU Z L, WANG Q D, DING W J. Microstructure refinement of Mg-Al-Zn-Si alloys[J]. *Materials Letters*, 2002, 56(1/2): 53–58.
- [5] SRINIVASAN A, PILLAI U T S, PAI B C. Microstructure and mechanical properties of Si and Sb added AZ91 magnesium alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(8): 2235–2243.
- [6] 杨明波, 潘复生, 程仁菊, 赵伟霖. Sr 和 Sb 变质 AZ61-0.7Si 合金的铸态组织和力学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(10): 1737–1741.
YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, CHENG Ren-ju, ZHAO Wei-lin. As-cast microstructure and mechanical properties of Sr and Sb modified AZ61-0.7Si magnesium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(10): 1737–1741.
- [7] KIM J J, KIM D H, SHIN K S. Modification of Mg₂Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P

- addition[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(3): 333–340.
- [8] 张金山, 高义斌, 裴利霞, 杜宏伟, 许春香, 韩富银. P 变质对 Si 合金化 AZ91 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1361–1367.
- ZHANG Jin-shan, GAO Yi-bin, PEI Li-xia, DU Hong-wei, XU Chun-xiang, HAN Fu-yin. Effect of P modifying on microstructures and mechanical properties of Si alloying AZ91 magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(8): 1361–1367.
- [9] 黄晓锋, 王渠东, 刘六法, 朱燕萍, 袁广银, 卢晨, 丁文江. 混合稀土对 Mg-5Al-1Si 组织及性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(5): 795–798.
- HUANG Xiao-feng, WANG Qu-dong, LIU Liu-fa, ZHU Yan-ping, YUAN Guang-yin, LU Chen, DING Wen-jiang. Effect of RE on the microstructure and properties of Mg-5Al-1Si alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(5): 795–798.
- [10] DU J, IWAI K. Modification of primary Mg₂Si crystals in hypereutectic Mg-Si alloy by imposing alternating current[J]. *Materials Transactions*, 2009, 50(3): 562–569.
- [11] MASSALSKI T B, MURRAY J L, BENNETT L H, MAKER H. Binary alloy phase diagrams[M]. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986.
- [12] PAN Y C, LIU X F, YANG H. Microstructural formation in a hypereutectic Mg-Si alloy[J]. *Materials Characterization*, 2005, 55: 241–247.
- [13] STJOHN D H., MA Q, EASTON M A, CAO P, HILDEBRAND Z. Grain refinement of magnesium alloys[J]. *Metallurgical Materialia Transactions A*, 2005, 36(7): 2669–2679.
- [14] QIN Q D, ZHAO Y G, ZHOU W, CONG P J. Effect of phosphorous on microstructure and growth manner of primary Mg₂Si crystal in Mg₂Si/Al composite[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 447(1/2): 186–191.
- [15] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. *Metallurgical Materialia Transactions A*, 2000, 31(1): 2895–2906.

(编辑 李艳红)