

稀土 Ce 对过共晶 Mg-Si 合金中初生 Mg₂Si 相变质的影响

Effect of Ce on Modification of Primary Mg₂Si Crystals in Hypereutectic Mg-Si Alloy

杜 军, 吕信裕, 李文芳

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

DU Jun, LU Xinyu, LI Werrfang

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

摘要: 利用 Mg-20% (质量分数, 下同) Ce 中间合金对过共晶 Mg-Si 合金进行变质处理, 研究了 Ce 加入量对该合金中初生 Mg₂Si 相变质效果(主要是形态)的影响规律, 并讨论其变质机制。研究结果表明: 当加入量达到并超过 0.4% 以后, 稀土 Ce 可有效变质过共晶 Mg-Si 合金中的初生 Mg₂Si 相, 其形态由粗大树枝晶转变为具有非规则外形的颗粒, 且随 Ce 加入量增加到 2.0%, Ce 对初生 Mg₂Si 相的变质均未产生明显的过变质现象。变质机理应主要与稀土元素富集于 Mg₂Si 相生长表面并抑制优先生长晶向的生长有关。

关键词: 过共晶 Mg-Si 合金; 稀土; 变质; Mg₂Si 初晶

中图分类号: TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)06-0001-04

Abstract: The hypereutectic Mg-Si alloy was modified by rare earth element of Ce using Mg-20% (mass fraction, the same below) Ce master alloy. The effect of Ce addition content on the modification of the primary Mg₂Si crystals and its modification mechanism were investigated in the present study. The results show that the primary Mg₂Si crystals could be effectively modified from coarse dendritic morphologies to polygonal particles with irregular shape when the adding content of Ce was increased to over than 0.4%. Over modification of the primary Mg₂Si crystals was not found even if the Ce content was increased to 2.0%. The modification mechanism should be associated with the enrichment of Ce on the growth facets of the primary Mg₂Si crystals. The preferred growth manner of the primary Mg₂Si crystals was depressed, while another type of growth, isotropic growth manner, was enhanced in the modified hypereutectic Mg-Si alloy.

Key words: hypereutectic Mg-Si alloy; rare earth element; modification; primary Mg₂Si crystal

镁合金是最轻质的金属结构材料, 但其力学性能特别是高温蠕变性能较差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 作为强化相是提高镁合金高温蠕变性能的有效途径之一^[2, 3]。Mg-Si 合金中, Mg₂Si 相随 Si 含量不同常呈现出两种形态, 即汉字状的共晶相和粗大的树枝状初晶。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]。此前, 大量研究者利用微合金化法(如 Sb^[4-6], Sr^[6], Ca^[7], P^[7, 8], RE^[9]等)针对汉字状共晶相的变质进行了广泛的研究, 针对初生 Mg₂Si 相的变质也有大量的研究报道,

已证实 Ca^[2], KBF₄^[10], Sb^[11] 以及稀土 Y^[12] 和 La^[13] 等均可不同程度地有效变质初生 Mg₂Si 相。但是, Ca 会增加镁合金的热裂倾向, 而 KBF₄ 变质会产生环境污染, Sb 的加入量较大, 而稀土 Y 和 La 则被发现存在过变质问题。但对于最常见的轻稀土 Ce 元素, 其能否有效变质初生 Mg₂Si 相鲜见报道。本研究拟考察稀土 Ce 对过共晶 Mg-Si 合金中 Mg₂Si 初晶的变质规律, 以期对扩展含 Mg₂Si 相的镁合金应用领域提供有益的信息。

1 实验方法

以纯镁(> 99.7%, 质量分数, 下同)、纯硅(>

99%) 为原材料, 制备出目标成分为 Mg-5\% Si 的合金, 经分析其 Si 含量约为 4.8% ^[14], 由 Mg-Si 二元相图^[15]可知, 该合金是一种典型的过共晶 Mg-Si 合金 (共晶点为 $1.36\% \text{ Si}$)。稀土 Ce 的加入分别以 Mg-20\% Ce 中间合金的方式加入, 本研究中 Ce 的设定加入量依次为 $0.2\%, 0.4\%, 0.8\%, 1.2\%, 2.0\%$ 。称取 Mg-4.8\% Si 合金约 20g , 利用直径为 $\phi 30\text{mm}$ 的低碳钢坩埚在电阻炉中熔炼, 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 1min , 然后加入所设定的 Ce 含量相应所需要质量的 Mg-20\% Ce 中间合金, 保温 10min 后再充分搅拌, 并继续保温 10min 后出炉浇注到预热至 500°C 的钢模中, 得到尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的棒状试样。距试样底端 10mm 处截取试样, 对该端面经标准程序制备金相试样, 并抛光, 利用体积分数为 $2\% \text{ HF}$ 水溶液腐蚀。利用扫描电镜 (SEM) 观察金相组织, 并摄取不同放大倍数的 SEM 照片, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析

合金的相组成。

2 实验结果

2.1 未变质过共晶 Mg-Si 合金的铸态组织

图 1 所示为未经 Ce 变质处理的过共晶 Mg-Si 合金的铸态组织及其 XRD 图谱。XRD 图谱 (见图 1(c)) 分析表明, Mg-Si 合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_2Si 相组成。在低倍 SEM 组织照片 (见图 1(a)) 中的白色树枝状物质即为 Mg_2Si 相 (初晶), 经高倍 SEM 观察表明 (见图 1(b)), 在 Mg_2Si 初晶周围还存在“晕”状的 $\alpha\text{-Mg}$ 相, 其余部分为 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 共晶组织。此外值得注意的是, 对于某些低倍下呈现颗粒状的 Mg_2Si 初晶 (如图 1(a)), 其断面常呈现出“花瓣”状对称结构 (如图 4(b) 中 A 颗粒所示)。关于过共晶 Mg-Si 合金的组织形成过程在作者的前期研究^[14] 及其 Pan 等^[16] 的研究中已有较为详尽的分析。

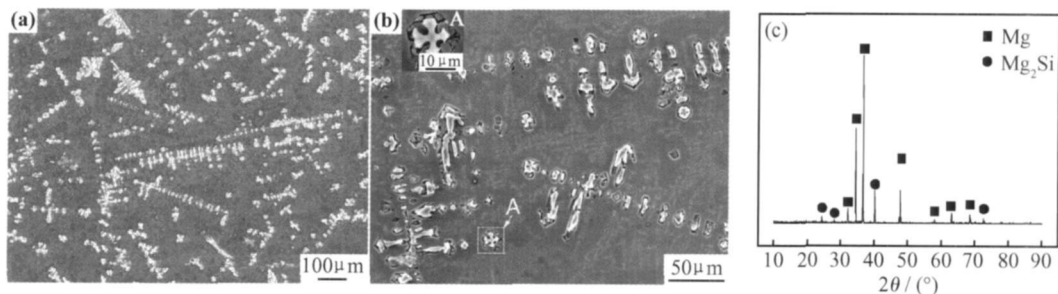


图 1 过共晶 Mg-Si 合金的低倍 (a) 和高倍 (b) SEM 组织及其 XRD 图谱 (c)

Fig. 1 Low magnification (a) and high magnification (b) SEM images of the hypereutectic Mg-Si alloy and its XRD pattern (c)

2.2 经稀土变质过共晶 Mg-Si 合金的铸态组织

图 2 所示为经不同 Ce 含量变质的过共晶 Mg-Si 合金的 XRD 图谱。由图 2 可见, 在过共晶 Mg-Si 合金中加入稀土 Ce 后, 其物相仍主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_2Si 相组成, 未能检测到含 Ce 相的存在。这可能是由于用整块试样做 XRD 分析很难发现微量相。

图 3 所示为经不同 Ce 含量变质的过共晶 Mg-Si 合金的低倍 SEM 组织。比较图 1(a) 和图 3(a) 可以看出, 经 $0.2\% \text{ Ce}$ 变质后, Mg_2Si 初晶的形态和尺寸无明显变化, 仍主要呈树枝状晶形态。但当 Ce 含量增加到 0.4% 后, Mg_2Si 初晶以颗粒状为主, 但仍存在少量树枝状晶。为更清晰地了解 Mg_2Si 初晶的形态特征, 图 4 分别给出了 $0.2\%, 0.8\%$ 和 $2.0\% \text{ Ce}$ 含量变质的过共晶 Mg-Si 合金的高倍 SEM 照片。可以看出, 在 Ce 含量较低的情况下, 大部分 Mg_2Si 初晶颗粒按一定的取向排列。而当 Ce 含量超过 0.4% 以后, Mg_2Si 初晶颗粒呈随机孤立状分布特征为主, 且主要呈非规则

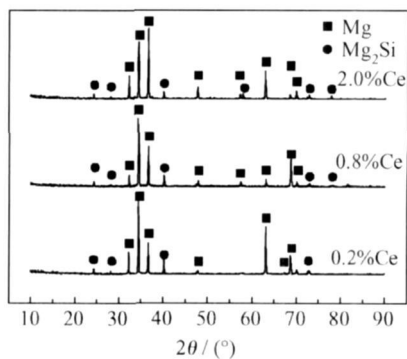


图 2 经稀土 Ce 变质后 Mg-Si 合金的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the hypereutectic Mg-Si alloy modified with different Ce addition contents

外形, 另外少部分 Mg_2Si 初晶颗粒断面呈现出近似于“花瓣”状结构特征, 如图 4(b) 和图 4(c) 中 A 所示颗粒。

尽管经 XRD 未能检测到含 Ce 的化合物相, 但在 SEM 观察中可以发现当 Ce 或 La 加入后会有新的呈棒状或者针状的化合物生成, 如图 4(b) 和图 4(c) 中

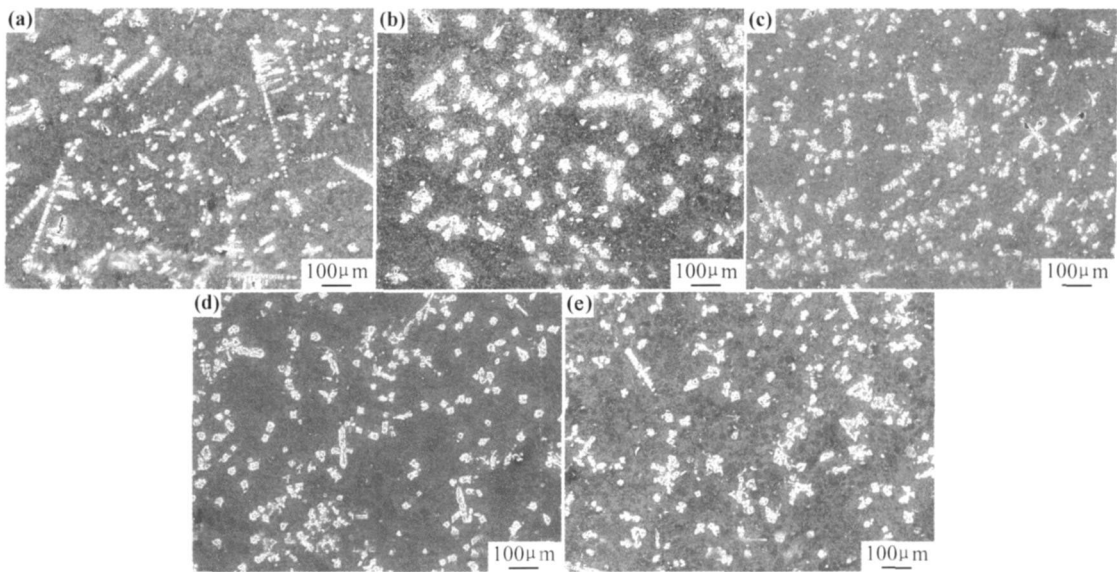


图 3 经不同 Ce 含量变质的过共晶 Mg-Si 合金的低倍 SEM 组织

(a)0.2%;(b)0.4%;(c)0.8%;(d)1.2%;(e)2.0%

Fig. 3 Low magnification SEM images of the hypereutectic Mg-Si alloy modified with different Ce addition contents

(a)0.2%;(b)0.4%;(c)0.8%;(d)1.2%;(e)2.0%

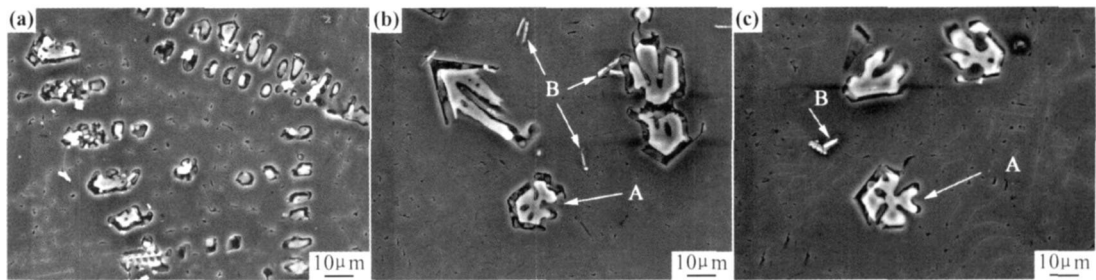


图 4 经不同 Ce 含量变质的过共晶 Mg-Si 合金的高倍 SEM 组织

(a)0.2%;(b)0.8%;(c)2.0%

Fig. 4 High magnification SEM images of the hypereutectic Mg-Si alloy modified with different Ce addition contents

(a)0.2%;(b)0.8%;(c)2.0%

B 所示颗粒。马宝霞等曾证实在 Mg-Si 合金中加入稀土元素后新生成的化合物颗粒应为富含稀土和 Si 的化合物^[13]。

3 分析和讨论

在金属凝固过程中, 实现其组织中化合物的有效变质主要包括两方面的基本途径: 一是增加化合物生成的有效晶核数量; 二是抑制化合物的生长并改变其生长模式。关于稀土对 Mg₂Si 相的变质机理, 目前尚无有关含稀土的化合物作为 Mg₂Si 初生相形核核心的证据。众所周知, 稀土是最常见的表面活性元素, 在金属材料的诸多领域均作为有效的变质元素。稀土对 Mg₂Si 相的有效变质作用应与其较强的表面活性, 并富集于 Mg₂Si 相生长表面从而改变其生长方式有关,

大量研究均证实稀土对 Mg₂Si 相的有效变质作用与此密切相关。

按照金属晶体的生长理论, 过共晶 Mg-Si 合金在结晶过程中初生 Mg₂Si 相的临界晶核半径^[17]

$$r^* = 2\sigma_{PL} / \Delta G_m \quad (1)$$

式中: σ_{PL} 为 Mg₂Si 颗粒与液态合金的界面张力; ΔG_m 为 Mg₂Si 固相与液相单位体积的自由能差。

而临界形核功^[17]

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}A^* \sigma_{PL} = \frac{1}{3}(4\pi r^{*2}) \sigma_{PL} \quad (2)$$

式中 A^* 为临界晶核的表面积。

与不含有稀土元素的过共晶 Mg-Si 合金相比, 含稀土元素的过共晶 Mg-Si 合金熔体在凝固过程中因 Ce 或 La 在 Mg₂Si 相生长界面的富集有利于 σ_{PL} 的降低。从式(1)和(2)可以看出, 如若 σ_{PL} 越低, 则临界晶核半径越小, 所需的临界形核功越低, 从而有利于更多

Mg₂Si 晶核的生成。

另一方面, 稀土元素在 Mg₂Si 相的表面富集将会影响其生长过程, 并改变其生长方式。对于 Mg₂Si 相, 其晶格类型为面心立方结构, 生长过程中其优先生长晶向为 $\langle 100 \rangle$ ^[8], 且其生长方式及其最终形态取决于 $\langle 100 \rangle$ 晶向和 $\langle 111 \rangle$ 晶向之间的相对生长速率^[8]。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 $\langle 100 \rangle$ 的生长速率 $V_{\langle 100 \rangle}$ 。若 $V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle} > \sqrt{3}$, 则 Mg₂Si 会按照树枝晶方式生长成的树枝状晶^[8], 比值越大, 则树枝状晶的轴向长度越长, 长径比越大。随着 $V_{\langle 100 \rangle}$ 的逐渐降低, 两者比值逐渐减小, 则树枝状晶的长径比将会逐渐降低, 并呈颗粒状, 但外形呈现非规则状态。而随 $V_{\langle 100 \rangle}$ 的进一步降低, 并满足 $V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle} \leq \sqrt{3}$ 后, Mg₂Si 颗粒将生长为多面体结构, 并表现出具有规则外形的颗粒形态。本研究中, 经 Ce 变质后的 Mg₂Si 颗粒主要呈非规则外形, 可推定因 Ce 富集对 Mg₂Si 相 $\langle 100 \rangle$ 晶向的生长有一定的抑制作用, 但与 $\langle 111 \rangle$ 晶向之间的相对生长速率不足以使其变成具有规则外形的颗粒。

此外, 在本实验条件下, Ce 对 Mg₂Si 初生相变质效果的影响未表现出明显的过变质现象。而在 Jiang 和马宝霞等的研究分别发现 0.8% Y 和 0.8% La 均能很好地变质 Mg₂Si 初生相, 但当稀土元素含量达到 1.2% 时, 产生过变质现象, 初生 Mg₂Si 相甚至比未变质合金中的初生 Mg₂Si 相更粗大。对其过变质机理, Jiang 等^[11] 认为可能与 Y 加入后增加 Si 的活性有关, 而马宝霞等认为与 La 过量后将会在 Mg₂Si 相的生长界面前沿生成了大量的 La₅P₃ 相并阻碍 La 的扩散有关^[13]。但是, 同样作为稀土元素, Ce 对初生 Mg₂Si 相的变质却未发生过变质现象, 对此现象的内在本质原因尚需进一步明确和揭示。

4 结论

(1) 在未变质处理的过共晶 Mg-Si 合金组织主要由树枝状 Mg₂Si 初晶, α -Mg+Mg₂Si 共晶组织以及少量 Mg₂Si 初晶周围的“晕”状 α -Mg 相组成。

(2) 当加入量达到并超过 0.4% 以后, 稀土 Ce 可有效变质过共晶 Mg-Si 合金中的初生 Mg₂Si 相, 其形态由粗大的树枝状晶转变为呈非规则外形的颗粒。随 Ce 含量增加, Ce 对初生 Mg₂Si 相的变质未产生过变质现象。

参考文献

[1] DIERIGA H, KAINER K U. Magnesium future material for automobile industry? [J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2007, 38(2): 91–96.

[2] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications [J]. International Materials Reviews, 2004, 49(1): 13–30.

[3] ZHANG P. Creep behavior of the die cast Mg-Al alloy AS21 [J]. Scripta Materialia, 2005, 52(4): 277–282.

[4] YU AN G Y, LIU Z L, WANG Q D, et al. Microstructure refinement of Mg-Al-Zr-Si alloys [J]. Materials Letters, 2002, 56(1–2): 53–58.

[5] SRINIVASAN A, PILIAT 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, 等. 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.

[7] KIM J J, KIM D H, SHIN K S. Modification of Mg₂Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zr-Si alloys by Ca or P addition [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(3): 333–340.

[8] QIN Q D, ZHAO Y G, ZHOU W, et al. Effect of phosphorous on microstructure and growth manner of primary Mg₂Si crystal in Mg₂Si/Al composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 447(1–2): 186–191.

[9] 黄晓锋, 王渠东, 刘六法, 等. 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.

[10] WANG H Y, JIANG Q C, MA B X, et al. Modification of Mg₂Si in Mg-Si alloys with K₂TiF₆, KBF₄ and K₂TiF₆+KBF₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1–2): 105–108.

[11] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, et al. Modification of Mg₂Si in Mg-Si alloys with yttrium [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 392(1–2): 130–135.

[12] 孙丰泉, 王小东, 严有为. Sb 对原位 Mg₂Si/Mg 复合材料组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(1): 18–20.

[13] 马宝霞, 王丽萍, 郭二军. 镧对 Mg-Si 合金中 Mg₂Si 相变质的影响 [J]. 中国稀土学报, 2008, 26(1): 87–91.

[14] 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.

[15] MASSALSKI T B, MURRAY J L, BENNETT L H, et al. Binary alloy phase diagrams [M]. Ohio: American Society for Metals, 1986. 1544–1545.

[16] PAN Y C, LIU X F, YANG H. Microstructural formation in a hypereutectic Mg-Si alloy [J]. Materials Characterization, 2005, 55(3): 241–247.

[17] 胡汉起, 沈宁福, 姚山, 等. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 81–83.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(05300139)

收稿日期: 2010-11-27; 修订日期: 2011-03-28

作者简介: 杜军(1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为轻合金强化及表面改性, 联系地址: 广东省广州市华南理工大学材料学院金属系(510640), E-mail: tandujun@sina.com