

Mg-Al-Zn-Si 合金的显微组织细化*

袁广银 刘满平 王渠东 朱燕萍 丁文江

(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 含有强化相 Mg_2Si 的镁合金, 是一种可望在汽车发动机和传动零部件应用的低成本耐热镁合金. 汉字状的 Mg_2Si 颗粒相的细化是这种合金能够进一步应用到砂铸和金属型铸造的关键. 本文重点研究了合金元素 Sb 对 Mg_2Si 颗粒相及其基体组织的细化效果及其细化机制. 结果表明: Sb 的加入, 通过合成异质晶核核心, 促进了细小弥散分布的 Mg_2Si 颗粒的形成; 此外, Sb 的加入, 同时也进一步细化了基体组织; 显微组织的改善导致了合金室温及其高温 (150 °C) 下机械性能的提高.

关键词 Mg-Al-Zn-Si 合金, 显微组织细化, 机械性能

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)10-1105-04

MICROSTRUCTURE REFINEMENT OF Mg-Al-Zn-Si ALLOYS

YUAN Guangyin, LIU Manping, WANG Qudong, ZHU Yanping, DING Wenjiang
State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: YUAN Guangyin, associate professor, Tel: (021)62932549, Fax: (021)62933139.

E-mail: gyyuan@mail1.stju.edu.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No.2001AA331030)

Manuscript received 2001-12-24, in revised form 2002-04-12

ABSTRACT Magnesium alloys containing Mg_2Si particles, as a promising cheap heat-resistant magnesium alloy for automobile engine applications, are attracting more and more attention of both material scientists and design engineers. Refinement of the Chinese script Mg_2Si particle is a key for using this alloy in sand casting or permanent mould casting. The refinement effect of antimony (Sb) on the microstructure was investigated. It shows Sb addition promotes the formation of fine polygonal type Mg_2Si particles by providing the nucleation sites. Moreover, the grain sizes of Sb modified Mg-Al-Zn-Si alloy is much finer than that of base alloy. The improved microstructure of the modified alloy results in the large improvement in toughness and tensile properties at both ambient and elevated temperature of 150 °C as compared to the base alloy.

KEY WORDS Mg-Al-Zn-Si alloy, microstructure refinement, mechanical property

汽车工业的发展要求轻量化. 镁合金作为金属中最轻的工业结构材料, 具有较高的比强度和比刚度, 良好的减震降噪性能和铸造工艺性能, 目前每年正以较高的增长速度进入汽车零部件制造业, 用以替代铝合金部件甚至钢铁部件^[1]. 目前汽车上应用最广的镁合金是 Mg-Al 系列, 如 AZ91(Mg-9Al-1Zn) 和 AM60(Mg-6Al-0.3Mn), 用以制造仪表盘、手动变速箱、座椅框架等^[2]. 但是, 这类

Mg-Al 系列的合金只能用于常温下, 当温度超过 120 °C 时合金的力学性能会大幅度下降, 这对高铝含量的 Mg-Al 合金尤为如此. 这就限制了这类具有良好铸造工艺性能的低成本镁合金在服役温度要求较高的汽车部件上的应用, 如发动机部件和传动部件. 而这类零部件恰恰是汽车上最具有减重潜力的部件之一. 以前的研究^[3-5]表明, 在高温下卸载时 Mg-Al-Zn 基合金的晶界滑移是主要变形机制. 因此, 设法在晶界上形成热稳定性较高的晶界强化相钉扎晶界是提高 Mg-Al 基合金耐热性能的有效途径^[6].

作者最近的研究表明, Si 加入到 Mg-Al-Zn 基合金中能显著提高合金的强度和刚度以及高温性能, 这是由于形成的 Mg_2Si 强化相具有高熔点 (1085 °C)、与基体相

* 国家 863 高技术研究发展计划 2001AA331030 和中国博士后科学基金资助项目

收到初稿日期: 2001-12-24, 收到修改稿日期: 2002-04-12

作者简介: 袁广银, 男, 1970 年生, 副教授, 博士

近的低密度 (1.99 g/cm^{-3})、高弹性模量及低热膨胀系数等特点^[7,8]。然而含 Mg_2Si 的合金只能用于冷却速度较快的压铸, 而不能用砂铸或金属型铸造。原因是在较慢的冷却速度下 Mg_2Si 强化相会形成粗大的汉字状形貌, 从而恶合金的性能。如何细化合金的组织成为解决问题的关键。本文报道了 Sb 的加入对 Mg-5Al-1Zn-1Si 合金组织细化 and 性能影响的研究结果。

1 实验方法

研究用的两种合金 Mg-5Al-1Zn-Si 和 $\text{Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb}$ 成分分别为 Al 5.1, Zn 1.0, Si 0.72 和 Al 5.0, Zn 0.99, Si 0.7, Sb 0.45, 余为 Mg。晶粒尺寸分别为 134 和 $68 \mu\text{m}$ 。在改装的井式坩埚炉中, 采用 $0.5\% \text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 混合气体保护熔炼。熔体经精炼后在 $720 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 20 min 后浇铸到金属型铸模中。从铸锭底部切割拉伸试样, 试样标距尺寸为 $15 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。加工后的试样再经过如下热处理: $420 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h, 水淬; $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h。金相试样均从铸锭的同样部分取样。试样的拉伸实验在 SHIMADZU AG-100KNA 岛津材料试验机上进行。合金的显微组织及颗粒相的成分分析采用德国产 LEICA MEF4M 型金相显微镜和配有能谱 (EDS) 的日产 JSM6300 扫描电镜。XRD 试样在 Philips PW170 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 试验条件为: CuK_α 线, 电压为 40 kV 、电流为 110 mA 、扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。合金的化学成分采用等离子耦合电感光谱仪 (ICP) 分析测定。

2 实验结果及讨论

2.1 显微组织

Mg-5Al-1Zn-1Si 合金的显微组织见图 1。合金的铸态组织由汉字状的 Mg_2Si 相、骨骼状的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相以及基体 $\alpha\text{-Mg}$ 三部分组成, 如图 1a。将铸态试样在 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶热处理 10 h 后, 几乎所有的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相都固溶进基体中, 只剩下汉字状的 Mg_2Si 相分布于晶界附近, Mg_2Si 的形貌和尺寸也几乎没有变化。这表明 Mg_2Si 相具有较高的热稳定性, 如图 1b。随着 $0.5\% \text{Sb}$ (质量分数, 下同) 的加入, 合金的显微组织发生了两点明显变化: (1) Mg_2Si 的形貌由粗大的汉字状变为细小的颗粒状, 同时分布也更趋均匀、弥散; (2) 合金的平均晶粒尺寸由原来的 $134 \mu\text{m}$ 下降到 $68 \mu\text{m}$, 如图 1c 所示。 $\text{Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb}$ 合金的铸态组成相 XRD 分析见图 2。可见, Sb 加入后, 与基体相比, 合金中产生了一种新相 Mg_3Sb_2 , 该相具有六方 D_{5d} 结构^[5]。

2.2 Mg_2Si 的异质形核

图 3a 为 $\text{Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb}$ 合金中的 Mg_2Si 颗粒的 SEM 形貌。由图可见, Mg_2Si 颗粒内部有一核心, 尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 。图 3b 为该核心 (A 处) 的 EDS 能谱, 结果分析表明该核心是富含 Mg, Sb 的化合物。结合

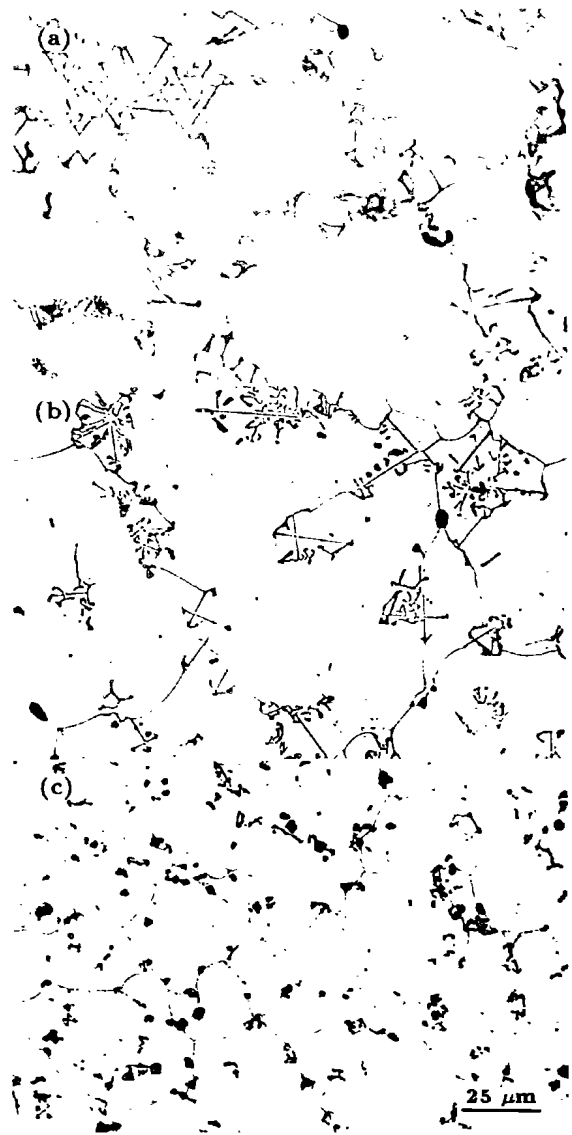


图 1 合金的显微组织

Fig.1 Optical micrographs showing the effect of Sb addition on the microstructure of alloys

(a) as-cast Mg-5Al-1Zn-1Si alloy

(b) $400 \text{ }^\circ\text{C} / 10 \text{ h}$ solution-treated Mg-5Al-1Zn-1Si alloy

(c) solution-treated $\text{Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb}$ alloy

EDS 和 XRD (图 2) 的分析结果, 可以推定该晶核核心为 Mg_3Sb_2 。

一般认为, 异质形核能力的大小取决于形核基底与结晶相之间的界面能, 而影响界面能的因素主要包括基底与结晶相间的点阵错配度、基底的表面形态、化学性质以及基底与结晶相间的静电位。当点阵错配引起弹性能急剧升高时, 则错配度是决定界面能的主要因素^[9]。Bramfitt^[10]提出, 错配度的计算应该使晶核的低指数基面与作为基底物质的低指数晶面重合。根据 Bramfitt 建立的二维点阵

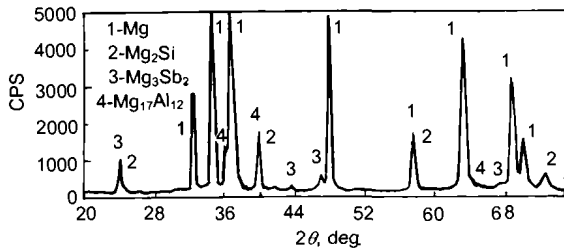


图 2 合金 Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb 铸态时的 XRD 图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of as-cast Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb alloy (CuK α)

错配度模型, 其计算公式为:

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos\theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中: $(hkl)_s$ 为基底的低指数晶面; $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 晶面上的低指数晶向; $(hkl)_n$ 为晶核的低指数晶面; $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 晶面上的低指数晶向; $d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 分别为沿 $[uvw]_s$ 、 $[uvw]_n$ 晶向的阵点间距; θ 为 $[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 间的夹角。Bramfitt 的结果表明, 在非均质形核时, $\delta < 6\%$ 的核心最有效, $\delta = 6\% - 15\%$ 的核心中等有效, 而 $\delta > 15\%$ 的核心无效。

Mg_3Sb_2 为六方结构, 其点阵常数 $a = 0.457 \text{ nm}$, $c = 0.723 \text{ nm}$ ^[5], 结合 Mg_2Si 的晶体学参数^[11], 根据上式

可计算出 Mg_3Sb_2 的低指数面 (0001) 与 Mg_2Si 相的低指数面 (100)、(110)、(111) 间的点阵错配度, 如表 2 所示。 Mg_3Sb_2 的 (0001) 面与 Mg_2Si 的 (111) 面的错配度最小, $\delta = 2.0\% < 6\%$, 由此可见 Mg_3Sb_2 作为 Mg_2Si 初生相的异质晶核是完全可能的。图 4 为初生 Mg_2Si 相低指数面 (100)、(110) 和 (111) 与 Mg_3Sb_2 异质核心的低指数面 (0001) 间的点阵错配情况。

对于 Sb 加入后能有效细化合金晶粒, 可以理解为合金凝固过程中首先结晶出大量细小的异质核心 Mg_3Sb_2 (其熔点 $T_m = 1228 \text{ }^\circ\text{C}$), 而后 Mg_2Si 初生相以 Mg_3Sb_2 质点为形核核心长大 (Mg_2Si 熔点 $T_m = 1085 \text{ }^\circ\text{C}$), 这样在凝固过程中大量的细小的初生相 Mg_2Si 弥散富集于固液界面前沿, 机械地阻碍了合金液中 Al, Zn 等原子的扩散, 使 Mg-Al-Zn-Si 基体合金中的 α -Mg 相及 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相长大受阻, 从而获得了更为细小的基体组织。

2.3 合金的力学性能

表 3 列出了各合金在室温和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得的机械性能。由表 3 可见, Sb 的加入, 对 Mg-5Al-1Zn-1Si 合金的室温及其高温力学性能均产生了显著的影响, 使合金的抗拉强度、屈服强度、延伸率以及冲击韧性都有明显提高。

上述力学性能的改善可归结于以下两点:

(1) Mg_2Si 初生相形貌的改变。未加 Sb 前, Mg_2Si 形貌为粗大的汉字状, 在应力作用下, 裂纹容易沿汉字状

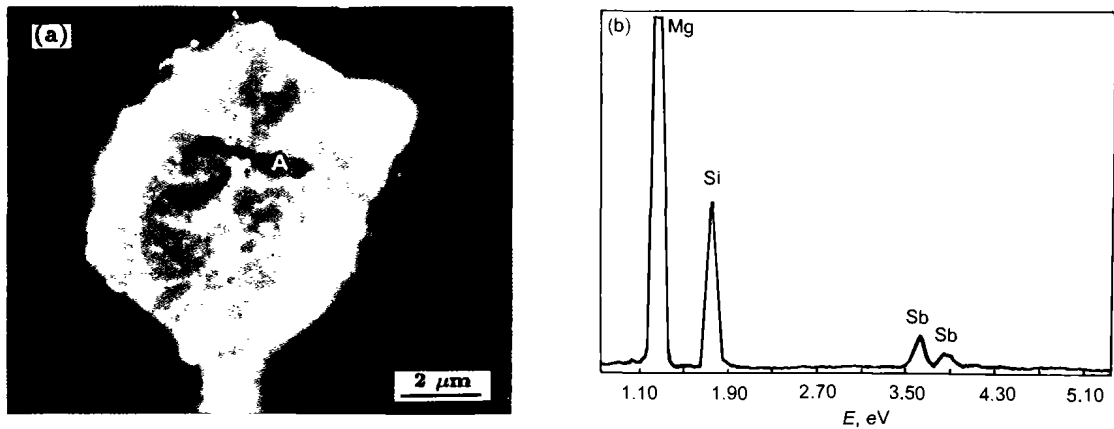


图 3 Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb 合金中 Mg_2Si 结晶晶核形貌 (SEI) 及其核心部位的 EDS 能谱

Fig.3 SEM morphology of Mg_2Si particle in Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb alloy (a) and EDS spectrum from the center area 'A' of the particle (b)

表 2 Mg_3Sb_2 与初生 Mg_2Si 相点阵错配度 δ 计算表

Table 2 Calculation values of planar mismatch δ between Mg_2Si and Mg_3Sb_2

Matching interface	(0001) $_{Mg_3Sb_2}$ //(100) $_{Mg_2Si}$			(0001) $_{Mg_3Sb_2}$ //(110) $_{Mg_2Si}$			(0001) $_{Mg_3Sb_2}$ //(111) $_{Mg_2Si}$		
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$
$[hkl]_{Mg_3Sb_2}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}100]$	$[\bar{2}110]$
$[hkl]_{Mg_2Si}$	[010]	[031]	[011]	[001]	$[\bar{1}1\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	$[10\bar{1}]$	$[11\bar{2}]$	[011]
θ , deg	0	11.56	15	0	5.26	30	0	0	0
$\delta_{(hkl)_{Mg_3Sb_2}}^{(hkl)_{Mg_2Si}}$	17.3%			13.7%			2.0%		

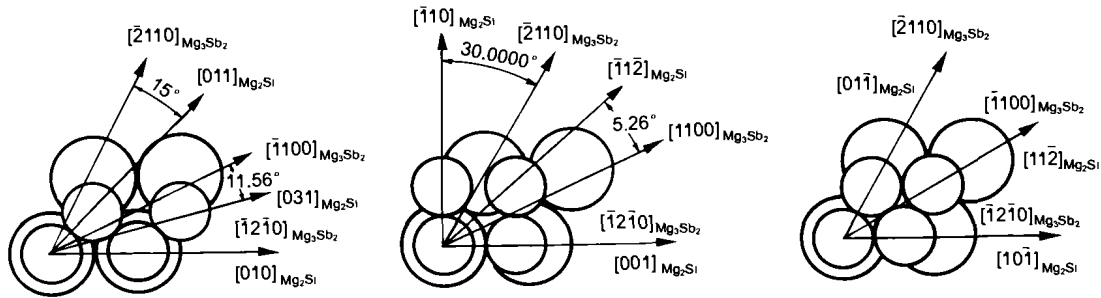


图4 Mg_3Sb_2 的 (0001) 面与 Mg_2Si 的 (100) 面、(110) 面、(111) 面的晶体学关系
Fig.4 Relationship of crystal faces of (0001) Mg_3Sb_2 to (100) Mg_2Si , (110) Mg_2Si and (111) Mg_2Si

表 3 Mg-Al-Zn-Si-x 合金的机械性能

Table 3 Mechanical properties at ambient temperature and 150 °C of Mg-Al-Zn-Si-x alloys

Alloy	RT tensile			150 °C tensile			Apparent fracture toughness a_k , J
	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	
Mg-5Al-1Zn-1Si	223	92	11.6	168	81	16	21
Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb	235	96	12.7	178	90	14	30

的 Mg_2Si 相与基体的界面处扩展, 从而导致了合金力学性能的骤然降低. 而加入 Sb 后, Mg_2Si 初生相形貌由粗大的汉字状演变为细小弥散的颗粒状, 一方面消除了汉字状上述的消极影响; 另一方面也充分起到了 Mg_2Si 作为强化相的弥散强化作用. 这种具有较高热稳定性的颗粒, 弥散分布于晶界, 将有效地钉扎晶界, 这对镁合金高温力学性能的提高尤为重要 [5].

(2) 合金晶粒细化的作用. 本文实验表明, Sb 的加入, 合金的组织发生了明显的细化 (图 1), 根据 Hall-Petch 公式 [12]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

式中 σ_y 为材料屈服强度, σ_0 为一常数, k 为表征晶界对材料屈服强度影响程度的系数, d 为晶粒平均直径. 上式反映的是材料的晶粒尺寸对屈服强度影响的一般规律. Nussbaum 等 [12] 研究表明, 对于六方结构的镁合金而言, 晶粒细化对强度产生的影响要远比立方结构的材料大得多. 根据 Armstrong 等 [13] 对 Taylor 理论的改进, Hall-Petch 关系式中常数 K 与 Taylor 因子 M 的关系可表示为:

$$K \propto M^2 \tau_c \quad (3)$$

式中 τ_c 是剪切应力, M 与材料滑移系呈反比. 由于六方结构的金属滑移系少于立方结构, 因此六方结构的材料

的 M 值就要比面心和体心立方的大得多. 即具有较少滑移系的六方结构金属的晶界对晶粒的滑移形变具有强烈的阻碍作用. 因此, 由式 (2), (3) 可知, 对于镁合金而言, 晶粒的细化将显著提高其屈服强度.

3 结论

(1) 在加入 0.5% 的 Sb 后, Mg-5Al-1Zn-1Si 合金的组织得到明显细化. Mg_2Si 初生相形貌由粗大的汉字状演变为细小、弥散分布的颗粒状.

(2) 在 Mg-5Al-1Zn-1Si-0.5Sb 合金中, 发现 Mg_3Sb_2 可以成为初生 Mg_2Si 相的非均质形核核心.

(3) Mg-5Al-1Zn-1Si 基合金中加入少量的 Sb, 能全面改善 Mg-5Al-1Zn-1Si 合金的室温和高温的抗拉强度、屈服强度、延伸率以及冲击韧性. 合金力学性能改善机制主要是通过 Mg_2Si 形貌的改善、 Mg_2Si 颗粒相的弥散强化以及合金细晶强化来实现的.

参考文献

- [1] Aghion E, Bronfin B. *Materials Science Forum, Magnesium Alloys*, 2000; 350-351: 19
- [2] Brown R E. *Light Met Age*, 1996; 54: 50
- [3] Humble P. *Material Forum*, 1997; 21: 45
- [4] Yuan G Y, Sun Y S, Zhang W M, et al. *Trans Non-ferrous Met Soc China*, 2000; 10(4): 469
- [5] Yuan G Y, Sun Y S, Ding W J. *Scr Mater*, 2000; 43: 1009
- [6] Yuan G Y, Lü Y Z, Ding W J. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 23
(袁广银, 吕宜振, 丁文江等, 金属学报, 2001; 37: 23)
- [7] Schmid E E, Von Oldenburg K, Frommeyer. *Z Metallkd*, 1990; 81: 809
- [8] Formmeyer G, Beer S, Von Oldenburg K. *Z Metallkd*, 1994; 85: 372
- [9] Turnbull D. *J Appl Phys*, 1950; 21: 1022
- [10] Bramfitt B L. *Metall Trans* 1971; 6: 1258
- [11] Smithells, Colin James, Brands, et al. *Smithells Metals Reference Book*, Butterworths Press, London, 1983
- [12] Nussbaum G, Sainfort P, Regazzoni G, et al. *Scr Metall*, 1989; 23: 1079
- [13] Armstrong R, Codd I, Douthwaite R M, et al. *Phil Mag*, 1962; 7: 45