

# Ce 对铸造 Mg-5Al-2Si 合金中 $Mg_2Si$ 相改性及力学性能的影响

朱文杰<sup>1,2</sup>, 李德江<sup>1</sup>, 曾小勤<sup>1</sup>, Seul Bi Lee<sup>2</sup>, Ik Min Park<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 釜山国立大学材料工学科, 韩国釜山 46287)

**摘要:** 利用X射线衍射、光学显微镜和扫描电镜等分析测试手段, 研究了不同Ce添加量对重力铸造Mg-5Al-2Si合金显微组织和力学性能的影响规律。结果表明, 添加Ce以后, 合金中主要存在 $\alpha$ -Mg相、汉字状 $Mg_2Si$ 相、多边形 $Mg_2Si$ 相、细小的 $Al_{11}Ce_3$ 和 $CeSi_2$ 相; 稀土Ce的加入改变了合金中 $Mg_2Si$ 相的尺寸、形貌与分布; 随着Ce含量增加, 汉字状 $Mg_2Si$ 相的平均长度大幅度减小, 共晶 $Mg_2Si$ 相的形貌由粗大的汉字状转变为多边形; 当Ce添加量为0.4%时, 试验合金的力学性能达到最佳, 而增加至0.8%时, 合金的力学性能反而下降。拉伸断口形貌也揭示了合金的力学性能情况。因此, 适当的Ce添加量(0.4%)可以有效地改性 $Mg_2Si$ 相, 从而提高合金的强度和伸长率。

**关键词:** 耐热镁合金; Mg-Al-Si系合金; 汉字状 $Mg_2Si$ 相; 显微组织; 力学性能

## 作者简介:

朱文杰(1994-), 男, 硕士生, 研究方向为高性能铸造镁合金。E-mail: zhuwenjie\_sjtu@sjtu.edu.cn

通讯作者:

李德江, 男, 博士。E-mail: lidejiang@sjtu.edu.cn

中图分类号: TG292  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2019)07-0679-05

基金项目:

国家重点研发计划项目(2016YFB0301002); 韩国国家研究基金会(NRF)资助的全球前沿计划项目(2013M3A6B1078874)。

收稿日期:

2019-03-22 收到初稿,

2019-05-05 收到修订稿。

镁合金是最轻的金属结构材料。由于其密度小、比强度和比刚度高、切削加工性和铸造性能良好, 在汽车和航空航天工业等领域中具有很大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。然而, 与其他商业铝合金相比, 镁合金相对较差的强度和蠕变性能限制了其进一步的应用<sup>[4-5]</sup>。因此, 通过合金化方法来提高镁合金的力学性能是近年来行业内的研究热点之一。

在Mg-Al-Si合金体系中, Al可以提高镁合金铸造性能及强度, Si与Mg形成 $Mg_2Si$ 相可改善其室温力学性能和抗蠕变性能。 $Mg_2Si$ 相是镁铝基金属材料的理想强化相, 因此, Mg-Al-Si合金在镁合金的应用中占有突出地位。然而, 在较低的凝固速率下(如重力铸造), Mg-Al-Si合金容易形成粗大的汉字状 $Mg_2Si$ 相, 这会使合金的力学性能尤其是伸长率下降。因此, 汉字状 $Mg_2Si$ 相的改性对于改善Mg-Al-Si合金的力学性能至关重要<sup>[6-8]</sup>。通过添加合金元素对Mg-Al-Si合金中 $Mg_2Si$ 相改性的研究受到越来越多的关注。很多国内外学者进行了相关的研究, 以期将合金中 $Mg_2Si$ 相的形貌由汉字状转变为多边形。据报道, Mg-Al-Si合金中汉字状 $Mg_2Si$ 相可以通过添加RE(La, Y, Nd, Gd, Ce)元素来进行改性, 将原始组织中粗大的 $Mg_2Si$ 相进行细化, 并优化其分布, 进而提高合金的力学性能<sup>[7-12]</sup>。

本研究以Mg-5Al-2Si合金为基体合金, 通过添加Ce元素对合金进行改性, 研究不同含量(0, 0.4%, 0.8%)Ce元素对Mg-5Al-2Si合金微观形貌和力学性能的影响规律, 探讨Ce对合金的强化机理, 为提高Mg-5Al-2Si合金的力学性能、扩大应用范围提供理论和试验依据。

## 1 试验方法

选用Mg-5Al-2Si合金作为基础合金, 在其中加入0.4%和0.8%(质量分数, 下同)的Ce元素, 表1为经过ICP测试后Mg-Al-Si-Ce合金的实际成分。合金原材料采用工业纯镁(99.99%)、工业纯铝(99.99%)、中间合金Al-40Si(99.99%)和Mg-40Ce(99.99%)。熔化前, 将纯镁锭表面和坩埚炉清洗干净, 并将纯镁锭放入井式

炉坩埚内,采用梯度升温的方式,使电阻炉内的温度控制在700~720℃,适当保温;待铸锭全部熔化后,继续逐步升温至750℃,并将烘干后的工业纯铝、Al-40Si中间合金、Mg-40Ce中间合金加入到镁液中,保温2h,以确保加入的中间合金全部熔化。浇注时,采用金属型重力浇注工艺,浇注用的SKD12型模具(20mm×500mm×700mm)在烘箱中升温至200℃,用料勺将金属液加入到模具之中,模具冷却后,铸件取出。熔炼全程采用0.5%(体积分数)SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>混合气体保护。

在合金铸锭的同一部位截取显微组织样品,试样经研磨和抛光后用Acetic-picral试剂(5mL乙酸,6g苦味酸,10mLH<sub>2</sub>O和100mL乙醇)腐蚀,采用Olympus GX41型光学显微镜和配备有EDS的MIEA扫描电镜观察合金的微观组织,用Smart Lab X射线衍射仪分析合金的物相组成。室温拉伸试验在Unitech US/2400型拉伸试验机上进行,拉伸速率为0.792mm/min,并用扫描电镜观察拉伸断口形貌。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 显微组织

利用X射线衍射仪对试样的相组成进行了分析,图1为试验合金的XRD图谱。结果表明:未添加Ce的合金主要相组成包含α-Mg、Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相。加入Ce后,Ce主要以Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>和CeSi<sub>2</sub>相的形式存在,并未与Mg形成MgCe化合物,而是与Al和Si形成了化合物。因此,Ce的加入对Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相的组成没有影响。此外,根据电负性差异也能来判断化合物的形成情况。电负性差异越大,元素之间的结合力越大,形成化合物的可能性也越大<sup>[13-15]</sup>。Mg、Al、Si和Ce的电负性分别为1.31、1.61、1.98和1.12。Si和Ce之间的电负性差值(0.86)大于Al和Ce(0.49)、Al和Si(0.37)或Mg和Ce(0.19)之间的电负性差值,这意味着Ce与Si之间形成化合物的可能性大于与Al或Mg形成化合物。

图2为不同Ce含量Mg-5Al-2Si合金的铸态显微组织。从图中可以看出,Mg<sub>2</sub>Si相在合金中以汉字状和多边形状两种形式存在,稀土Ce的加入改变了Mg<sub>2</sub>Si相的尺寸、形貌与分布,并细化了晶粒。如图2a所示,在未添加Ce元素的情况下,合金中汉字状Mg<sub>2</sub>Si相长度约为110μm。当Ce含量为0.4%时(图2b),汉字状Mg<sub>2</sub>Si相的平均长度大幅度减小,而多边形Mg<sub>2</sub>Si相的平均尺寸和分布略有增加,Mg<sub>2</sub>Si相在形貌上由汉字状转变为多边形。虽然汉字状Mg<sub>2</sub>Si相仍然较明显,约为66μm,但与未改性合金(图2a)相比在一定程度上已得到细化,表明添加0.4%的Ce可以细化Mg-5Al-2Si合金中的汉字状Mg<sub>2</sub>Si相。如图2c所示,稀土Ce含量进一步增加到0.8%,合金中Mg<sub>2</sub>Si相的尺寸和数量急剧下降,汉字状Mg<sub>2</sub>Si相的长度约为35μm,晶粒组织细化

程度提高。稀土元素Ce是表面活性元素,其在镁合金中的固溶度很低(0.52%),集聚在晶界区域,而Mg和Si形成的Mg<sub>2</sub>Si相也分布在晶界。由于RE原子(如Ce、Y和Nd等)的尺寸大于Mg和Si原子,它们会影响Mg<sub>2</sub>Si相的界面能并阻碍其生长。此外,Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>和CeSi<sub>2</sub>相的形成使得Mg<sub>2</sub>Si相倾向于扩散,从而无法形成粗大的汉字状类型。随着Ce含量的增加,这种趋势也更加明显,显著影响和抑制汉字状Mg<sub>2</sub>Si相的生长。

图3所示为Mg-5Al-2Si-0.4Ce合金中Mg<sub>2</sub>Si相的SEM图像、线扫描和面扫描结果。可以发现在多边形Mg<sub>2</sub>Si相内部存在高亮的小颗粒相,该相可能作为多边形相的形核核心。线扫描和面扫描结果(计算发现Ce与Si原子比为1:2)表明,多边形Mg<sub>2</sub>Si相的内部高亮区域富集Ce元素,小颗粒相为CeSi<sub>2</sub>相。根据Mg-Si、Ce-Si和Al-Ce二元相图<sup>[16-18]</sup>,CeSi<sub>2</sub>相的熔点(1240℃)高于初生Mg<sub>2</sub>Si相(1085℃)、共晶Mg<sub>2</sub>Si相(637.6℃)和Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>相(640℃)的熔点。在凝固过程中,合金中先析出CeSi<sub>2</sub>相,其次析出初生Mg<sub>2</sub>Si相,而优先生成的细小CeSi<sub>2</sub>相可以作为异质形核核心促进多边形Mg<sub>2</sub>Si相的形成,最后Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>相和共晶Mg<sub>2</sub>Si相共同从液相中析出,弥散分布的Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>相抑制了汉字状Mg<sub>2</sub>Si相的生长。Bramfitt理论表明,如果两相平面之间的错配度小于15%,则其中一相可能作为另一相的异质形核核心<sup>[13]</sup>。根据Bramfitt二维错配度点阵模型,计算CeSi<sub>2</sub>和Mg<sub>2</sub>Si相之间的晶格错配度,发现(001)CeSi<sub>2</sub>//(100)Mg<sub>2</sub>Si平面之间的错配度仅为7.97%,远小于临界值15%。所以,CeSi<sub>2</sub>相有可能作为多边形Mg<sub>2</sub>Si相的

表1 试验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloys w<sub>B</sub>/%

合金	Al	Si	Ce	Mg
Mg-5Al-2Si	4.90	1.87	0	余量
Mg-5Al-2Si-0.4Ce	4.86	1.89	0.35	余量
Mg-5Al-2Si-0.8Ce	4.85	1.84	0.77	余量

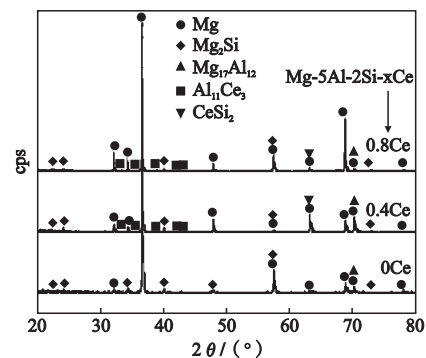


图1 Mg-5Al-2Si-xCe (x=0, 0.4, 0.8) 合金的XRD图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Mg-5Al-2Si-xCe (x=0, 0.4, 0.8) alloys

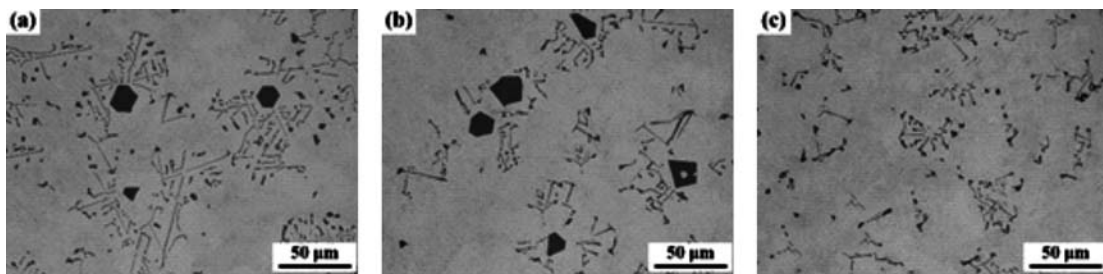
有效异质形核基底，细小的 $\text{CeSi}_2$ 相提高了多边形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的形核速率。因此，多边形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的平均尺寸和数量略有增加（图2b）， $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相在形貌上由汉字状转变为多边形状。

当Ce含量进一步增加到0.8%时，汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的长度逐渐减小，多边形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相在尺寸和数量上急剧下降。 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的变化规律与Ce的添加量有关，Ce含量从0.4%增加到0.8%， $\text{CeSi}_2$ 相在显微组织中的分布增加，而 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相因 $\text{CeSi}_2$ 相形成过程中Ce元素的消耗而相应减少。在凝固过程中，随着温度的降低，熔体中高浓度的Ce原子倾向于与Si反应，形成大量的 $\text{CeSi}_2$ 相从液相中析出，但 $\text{CeSi}_2$ 相长大后已不能作为多边形相的形核核心，导致其在尺寸和数量上减少。由于在形成 $\text{CeSi}_2$ 相的过程中Ce元素被大量消耗， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的形成量也相应地降低了。因此，汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相生长和多边形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相形核的可能性都显著降低，这有效地改变了合金中 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的尺寸、形貌与分布，从而影响了合金的力学

性能，但仍需进一步研究以揭示此类现象的机理。

## 2.2 力学性能

对不同Ce含量的试验合金进行室温力学性能测试，其结果如图4所示。可以看出，未添加稀土Ce时， $\text{Mg-5Al-2Si}$ 合金的抗拉强度为184 MPa，伸长率为8.78%；当Ce含量为0.4%时，试验合金的抗拉强度为205 MPa，伸长率为16.65%；但当Ce含量增加至0.8%时，抗拉强度和伸长率均下降明显，甚至低于未添加稀土的基础合金。在 $\text{Mg-5Al-2Si}$ 合金中适量添加Ce元素后拉伸性能提高的主要原因在于汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相形貌和尺寸的优化以及细晶强化作用。同时， $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相在一定程度上由汉字状转变为多边形状。但Ce的过量添加促进了 $\text{CeSi}_2$ 相的形成和长大，严重抑制了 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的生长，极大地改变了试验合金的显微组织形貌，从而影响了合金的强度和伸长率。综合分析后可知， $\text{Mg-5Al-2Si-0.4Ce}$ 合金具有最佳的力学性能。



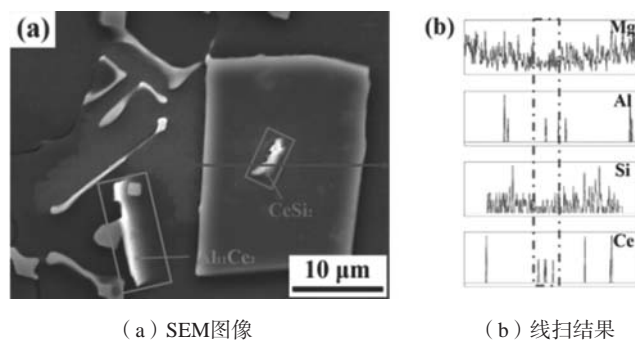
(a) Mg-5Al-2Si

(b) Mg-5Al-2Si-0.4Ce

(c) Mg-5Al-2Si-0.8Ce

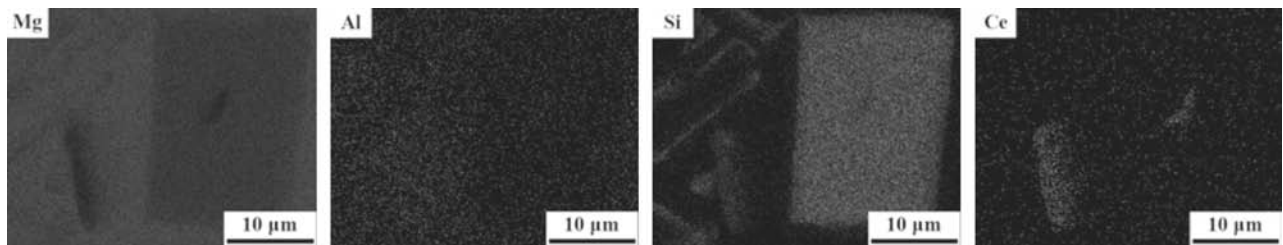
图2 合金的铸态显微组织

Fig. 2 Microstructures of as-cast alloys



(a) SEM图像

(b) 线扫结果



(c) 面扫结果

图3 Mg-5Al-2Si-0.4Ce合金中多边形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的SEM图像和线扫、面扫结果

Fig. 3 SEM image, line scanning and surface scanning results of polygonal  $\text{Mg}_2\text{Si}$  phase in Mg-5Al-2Si-0.4Ce alloy

图5所示为试验合金室温拉伸断口SEM形貌。可以发现在拉伸断裂表面中存在许多断裂面和一些微小的撕裂脊,这表明所有的拉伸断裂表面都具有解理和准解理断裂的特征<sup>[9, 13, 19]</sup>。Mg-5Al-2Si合金的断裂表面中出现了非常大的解理断面,约230  $\mu\text{m}$  (图5a)。这主要归因于基体合金中粗大的汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相,由于应力集中,微裂纹产生并快速扩展形成较大的断裂面。但添加Ce元素后,试验合金断裂表面中的解理断面却小得多,约为50  $\mu\text{m}$  (图5b)和20  $\mu\text{m}$  (图5c)。根据显微组织结果,汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的平均长度大幅度减小,且 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的形貌由粗大的汉字状转变为多边形,从而改善了晶界处的应力分布状态。在拉伸的过程中,裂纹产生的可能性下降,拉伸断裂面中的解理断面尺寸也相应减小,表现出准解理断裂的特征。

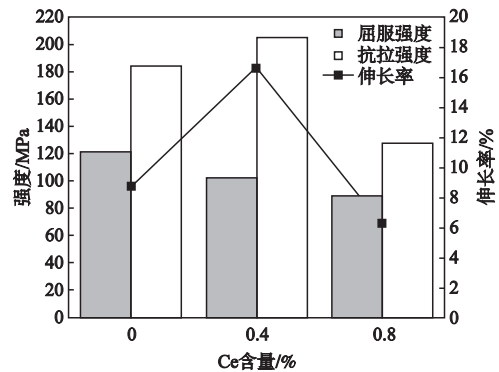


图4 Mg-5Al-2Si-xCe ( $x=0, 0.4, 0.8$ ) 合金的室温力学性能  
Fig. 4 Tensile properties of Mg-5Al-2Si-xCe ( $x=0, 0.4, 0.8$ ) alloy at room temperature

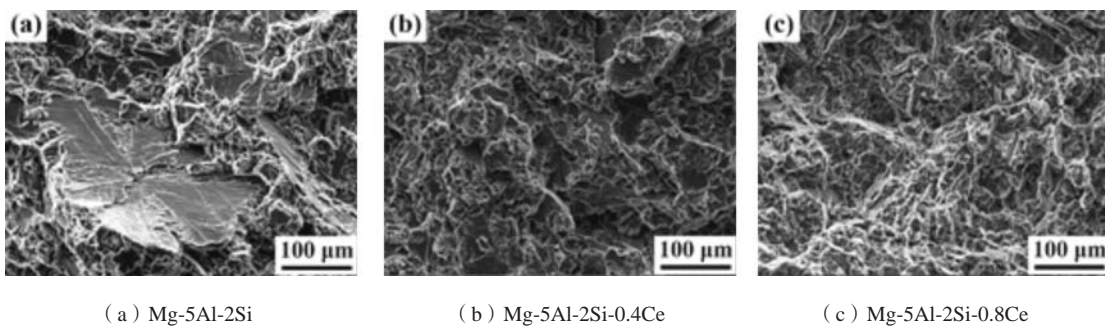


图5 合金室温拉伸断口SEM形貌  
Fig. 5 SEM fractographs of alloys at room temperature

### 3 结论

(1) 随着Ce含量增加,汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的平均长度大幅度减小,共晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的形貌由粗大的汉字状转变为多边形。

(2) Ce的添加细化了汉字状 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相,拉伸断裂面表现出准解理断裂的特征,合金的室温力学性能提高。最有效的Ce添加量为0.4%。

(3)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的改性主要归因于Ce影响 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相的界面能并阻碍其生长和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 及 $\text{CeSi}_2$ 相的形成。

#### 参考文献:

- [1] MORDIKE BL, EBERT T. Magnesium: properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302: 37-45.
- [2] 王武孝, 罗京兆, 刘雪雍, 等. 稀土Ce添加对易拉罐回收铝合金显微组织及力学性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (12): 1105-1109.
- [3] 陈超, 李德江, 张振富, 等. Fe、Mn、Ce对压铸Al-Mg和Al-Mg-Si合金组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (4): 337-342.
- [4] 邢清源, 孟令刚, 杨守杰, 等. 新型稀土镁合金的研究进展 [J]. 铸造, 2018, 67 (4): 317-326.
- [5] PAN Y C, LIU X F, YANG H. Microstructural formation in a hypereutectic Mg-Si alloy [J]. Materials Characterization, 2005, 55: 241-247.
- [6] 杨明波, 潘复生, 白亮, 等. 合金元素对Mg-Al-Si系镁合金中 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 相形貌影响的研究进展 [J]. 材料热处理, 2007, 36 (14): 71-74.
- [7] 黄晓锋, 王渠东, 曾小勤, 等. 钕对Mg-5Al-1Si高温蠕变及组织性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2004, 22 (3): 361-364.
- [8] 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.
- [9] KUMAR K K A, VISWANATH A, PILLAI U T S, et al. Influence of neodymium addition on the microstructure, mechanical and thermal properties of Mg-Si alloys [J]. Procedia Engineering, 2013, 55: 103-108.

- [10] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, et al. Modification of  $Mg_2Si$  in Mg-Si alloys with yttrium [J]. *Materials science and engineering A*, 2005, 392: 130–135.
- [11] ZHAO Y G, QIN Q D, ZHOU W. Microstructure of the Ce-modified in situ  $Mg_2Si/Al-Si-Cu$  composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389: 1–4.
- [12] WANG L P, GUO E J, MA B X. Modification effect of lanthanum on primary phase  $Mg_2Si$  in Mg-Si alloys [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26: 105–109.
- [13] CHEN K, LI Z Q. Effect of co-modification by Ba and Sb on the microstructure of  $Mg_2Si/Mg-Zn-Si$  composite and mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 592: 196–201.
- [14] YE L Y, HU J L, TANG C P, et al. Modification of  $Mg_2Si$  in Mg-Si alloys with gadolinium [J]. *Materials Characterization*, 2013, 79: 1–6.
- [15] HU J L, TANG C P, ZHANG X M, et al. Modification of  $Mg_2Si$  in Mg-Si alloys with neodymium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 3161–3166.
- [16] AVEDESIAN M M, BAKER H. ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys [M]. Ohio: ASM International, 1999.
- [17] MUNITZ A, GOKHALE A B, ABBASCHIAN G J. The Ce-Si (cerium-silicon) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10: 73–78.
- [18] KUMAR K C H, CHAKRABORTI N, LUKAS H L, et al. Ternary alloy systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data-ternary alloy systems [M]. *Light Metal Systems*, 2008, Part3: 165–177.
- [19] PENG J M, YANG M B. As cast microstructure and mechanical properties of Mg-6Al-1Zn-0.7Si magnesium alloys modified by Sn and Sr additions [J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2012, 25: 103–108.

---

## Effects of Ce on $Mg_2Si$ Phase Modification and Mechanical Properties of Mg-5Al-2Si Alloy

ZHU Wen-jie<sup>1,2</sup>, LI De-jiang<sup>1</sup>, ZENG Xiao-qin<sup>1</sup>, Seul Bi Lee<sup>2</sup>, Ik Min Park<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46287, Korea)

### Abstract:

The effects of different contents of Ce on the microstructure and mechanical properties of gravity cast Mg-5Al-2Si alloy were studied by means of X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy and mechanical property tests. The results reveal that the microstructure of Mg-5Al-2Si alloy without Ce addition consists of  $\alpha$ -Mg phase, Chinese script  $Mg_2Si$  phase, and polygonal  $Mg_2Si$  phase; when Ce was added into the alloy, small amount of  $Al_{11}Ce_3$  and  $CeSi_2$  phases appeared in the experimental alloys. The addition of Ce changes the size, morphology and distribution of  $Mg_2Si$  phase in the alloy. With the increase of Ce content, the average length of Chinese script  $Mg_2Si$  phase significantly decreases, and the morphology of eutectic  $Mg_2Si$  phase transforms from large Chinese script type to polygonal type. When the amount of Ce addition is 0.4%, the size of Chinese script  $Mg_2Si$  phase is reduced, and mechanical properties of the alloys are improved. However, the mechanical properties of the alloy decrease with Ce addition up to 0.8%. Tensile fractographs also reveal the effect of Ce on the mechanical properties of Mg-5Al-2Si alloy. Therefore, proper Ce addition (0.4%) can effectively modify  $Mg_2Si$  phase, thereby increasing the strength and elongation of Mg-5Al-2Si alloy.

### Key words:

heat resistant magnesium alloy; Mg-Al-Si alloy; Chinese script  $Mg_2Si$  phase; microstructure; mechanical properties