

SiC 孕育剂对 Mg-1.0Mn 合金铸态组织的影响

赖春明^{1, 2}, 杨亮^{2, 3}, 谭海林¹, 孟少明¹

(1. 湖南化工职业技术学院 机电工程学院, 湖南株洲 412011; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南长沙 410000; 3. 南昌航空大学 航空制造工程学院, 江西南昌 330063)

摘要: 采用OM、SEM、EDS等手段, 研究了SiC颗粒添加量、颗粒尺寸以及添加温度对Mg-1.0Mn合金晶粒细化效果的影响, 并结合基于溶质再分配修正的谢尔(Scheil)凝固模型分析了相应的晶粒细化机理。结果表明, 随着SiC颗粒含量、尺寸和添加温度的增加, 合金铸态组织的平均晶粒尺寸向均匀细小趋势发展。添加的SiC颗粒不能直接作为 α -Mg晶粒的形核质点, 而是与Mn反应形成 Mn_3Si 颗粒作为异质形核的质点, 因此SiC的添加量必须与Mn的含量相一致。本试验条件下, 最佳的工艺组合为在760℃下添加直径为2 μm 左右的含量为0.5%的SiC颗粒。

关键词: SiC颗粒; 晶粒细化; 镁合金; 异质形核

医用镁合金作为一种新型的高性能可降解生物医用材料, 已成为当今前沿研究热点, 其中Mg-Mn系合金以其良好的生物相容性和耐腐蚀性, 是重要的医用镁合金体系^[1-3]。Mn是镁合金中重要的合金化元素之一, 可以进一步改善镁合金的耐腐蚀性等, 这主要是因为Mn在合金熔炼过程中容易与Fe、Si、Ni等杂质元素结合, 从而减少杂质元素对合金耐腐蚀性能的影响^[4], 而且固溶于Mg中微量的Mn元素还可以提高基体电位, 同样可以改善合金的耐腐蚀性能。此外, 当添加Mn含量超过一定含量时, 合金的高温蠕变性能和阻尼性能也会得到显著改善, 这主要得益于合金中大量析出可阻碍位错运动的Mn单质颗粒^[5]。因此Mg-Mn系合金在心血管支架、骨植入材料等医用材料方面具有广阔的应用前景。尽管如此, 由于Mn在Mg基体中的固溶度比较低, 且不会和Mg形成化合物, 因此Mg-Mn系合金的铸态组织往往会出现尺寸粗大的 α -Mn颗粒, 不能很好地发挥细化铸态组织以及抑制变形过程中再结晶晶粒长大的效果, 不利于合金力学性能的改善。比如Lee等人研究了不同Mn元素含量下Mg-Mn系合金的微观组织形貌, 发现元素Mn的添加会使得Mg-Mn铸造合金的微观组织明显粗大^[6]。Zhang等人通过研究析出的Mn单质颗粒与基体镁之间的晶体学关系, 发现二者之间为非共格关系, 在合金凝固过程中, 大量析出的 α -Mn颗粒不能有效阻碍合金晶粒的长大, 导致合金的晶粒组织较为粗大^[7]。

为了细化Mg-Mn系合金的晶粒组织从而改善其力学性能, 可以采用合金化、孕育处理、复合增强及热处理等多种手段, 其中晶粒细化由于可以获得良好的综合力学性能而最受关注^[8-10]。孕育处理是在浇注前向熔体中添加异质颗粒的过程, 可以有效地提高异质形核率, 从而细化铸态组织。为此, 研究者通过系列试验开发了如 AlN ^[11]、 Al_2Ca ^[12]、 CaO ^[13-14]、 $Al-4B$ ^[15]、 SiC ^[16-18]等不同的孕育剂。其中SiC由于其环保、低成本和相对良好的晶粒细化效果而更具应用潜力^[18]。目前, 对SiC颗粒细化Mg-Mn系二元合金晶粒的研究还很有限。为此, 本文对SiC孕育处理Mg-Mn合金的晶粒细化效果进行系统的研究, 以揭示SiC颗粒的添加量、颗粒尺寸、添加温度等参数对Mg-Mn合金晶粒细化效果的影响, 为相关铸造工艺的制定提供依据。

作者简介:

赖春明(1989-), 男, 讲师, 主要从事铝合金、镁合金等金属材料的铸造研究。
E-mail: laichunming@csu.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺2
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2022)08-0978-07

基金项目:

湖南省教育厅资助科研项目(项目编号: 21C1099)。
收稿日期:
2021-10-09 收到初稿,
2022-01-04 收到修订稿。

1 试样制备与试验方法

采用电阻炉和低碳钢坩埚熔化Mg-1.0Mn合金，并采用纯Ar作为保护气体防止熔融态合金被氧化。合金熔化后手动搅拌2 min，并撇去熔体上的渣滓。将不同颗粒尺寸（0.1~1 μm、2 μm以及10 μm）和质量分数（0.1、0.2、0.3、0.5、1.0以及5.0，wt%）的SiC在纯Ar保护下加热至500 ℃直接添加到不同温度（700 ℃、720 ℃、740 ℃以及760 ℃）的Mg-1.0Mn合金熔体中，搅拌5 min以保证加入的SiC颗粒得到均匀的分布。合金浇注前在对应的加热温度上保温15 min。然后将熔融的合金倒入低碳钢模具（预热温度200 ℃）中，模具壁厚为6 mm，铸件为Φ20 mm×60 mm的圆柱形。在浇注过程中采用硫磺喷粉以避免熔化物燃烧。

合金浇注完成后空冷至室温，沿试样中部横断面切开，并在半径的中部位置切取金相试样，经打磨、抛光、清理后，进行化学腐蚀，腐蚀剂采用配

比为8 mL苦味酸+5 mL醋酸+10 mL蒸馏水+100 mL乙醇的溶液。采用Leica DM ILM金相显微镜观察其金相组织，采用图像分析软件AnalysisPro以及线性截距法来分析晶粒组织和测量晶粒尺寸。采用LEO 1530 VP型扫描电镜（SEM）结合能谱仪（EDS）进行颗粒及析出物形貌和成分分析，加速电压为15~30 kV。

2 试验结果分析

2.1 SiC 添加量的影响

图1a-g为添加了不同含量SiC（颗粒尺寸为2 μm）后Mg-1.0Mn合金铸态组织的晶粒形貌。没有添加SiC颗粒时（图1a），晶粒尺寸不均匀，存在较多的纵横比较大的条状晶粒。随着SiC颗粒含量的增加，铸态合金中条状晶粒的比例逐渐降低，且晶粒尺寸逐步减小。当Mg-1.0Mn合金中加入0.5%~1.0%的SiC，可获得相对均匀的等轴晶粒形貌。图1h显示了不同SiC含量孕育处

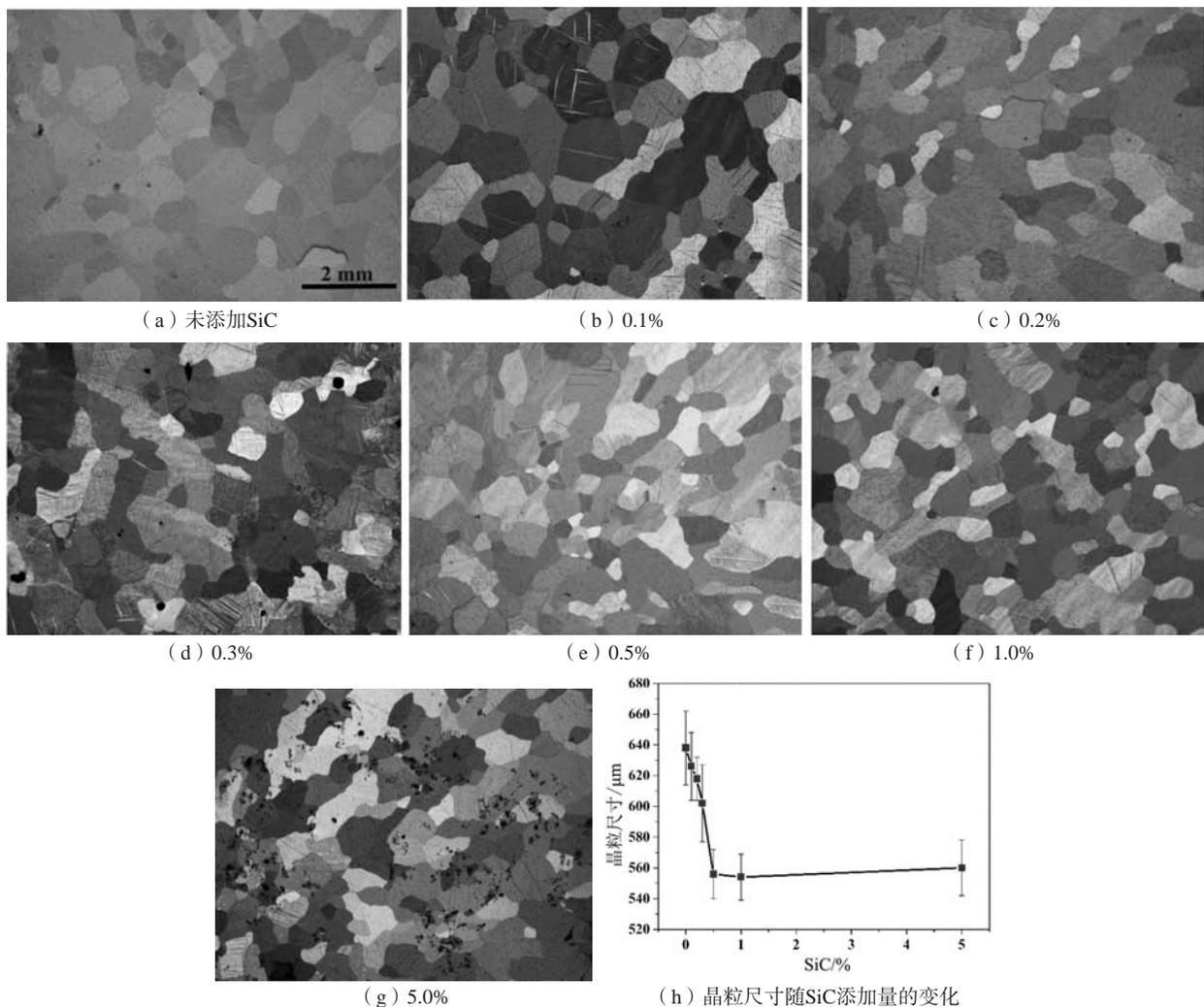


图1 添加不同含量SiC时Mg-1.0Mn合金的晶粒形貌

Fig. 1 Microstructures of the Mg-1.0Mn alloy with different SiC addition contents

理后的Mg-1.0Mn合金铸态组织的平均晶粒尺寸变化。结果表明,随着SiC添加量从0增加到0.5%,铸态合金的平均晶粒尺寸从 $(638 \pm 24) \mu\text{m}$ 几乎线性陡降至 $(556 \pm 16) \mu\text{m}$ 。当SiC含量超过0.5%后,平均晶粒尺寸基本保持稳定,甚至略有增加(SiC含量为5.0%时,晶粒尺寸为 $(560 \pm 18) \mu\text{m}$)。此外,还观察到当SiC含量高于0.3% (图1d)时,在 α -Mg的基体上存在黑色的SiC团簇,成球状或椭球状,大部分位于晶粒内部。特别是当SiC添加量为5.0%时(图1g),这种SiC团簇大量存在。

2.2 SiC 颗粒尺寸的影响

图2为添加不同粒度的0.5%SiC颗粒的Mg-1.0Mn铸态合金的晶粒形貌。经 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ (图2a)的SiC颗粒孕育处理后的合金具有最大的平均晶粒尺寸,达到了 $(605 \pm 24) \mu\text{m}$ 。添加 $2 \mu\text{m}$ (图2b)和 $10 \mu\text{m}$ (图2c)的SiC颗粒,晶粒尺寸更小,平均晶粒尺寸分别为 $(560 \pm 18) \mu\text{m}$ 和 $(551 \pm 16) \mu\text{m}$,且细化效果相当。此外,添加的SiC颗粒尺寸较小时($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$),铸态组织观察到大量的SiC团簇和不连续的SiC颗粒(图2a),而当SiC颗粒增加至 $2 \mu\text{m}$ 和 $10 \mu\text{m}$ 时,则几乎没有SiC团簇。

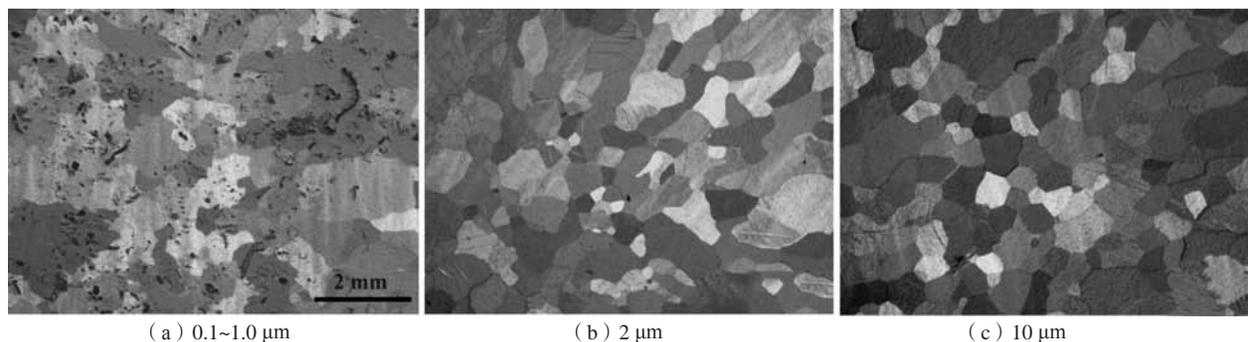


图2 添加0.5%不同尺寸SiC时Mg-1.0Mn合金的晶粒形貌

Fig. 2 Microstructures of the Mg-1.0Mn alloy with 0.5% SiC addition in different sizes

2.3 SiC 添加温度的影响

图3a-d显示了Mg-1.0Mn系合金的铸态组织随SiC颗粒添加温度的变化。可以看出,随着SiC颗粒添加温度(与浇注温度相同)的升高,晶粒组织逐渐被细化,条柱状的晶粒组织逐渐转为等轴晶。当添加温度

为 $740 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $760 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,合金中获得了相对均匀的等轴晶组织。当SiC颗粒的添加温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $720 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,合金中可以发现一定数量的SiC团簇,但在添加温度较高($740 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $760 \text{ }^\circ\text{C}$)的合金中未观察到。图3d为铸态合金晶粒尺寸随着SiC添加温度的变化。从 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到

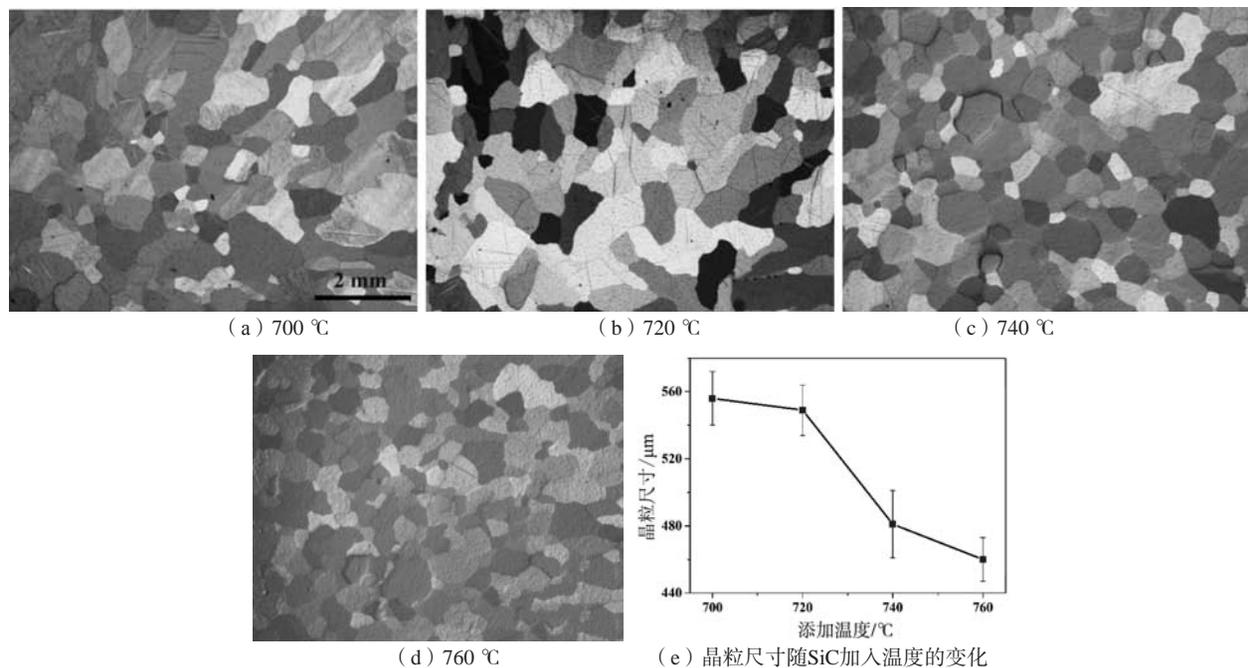


图3 在不同温度添加0.5%SiC时Mg-1.0Mn合金的晶粒形貌

Fig. 3 Microstructures of the Mg-1.0Mn alloy with 0.5% SiC added at different temperatures

760 ℃, 平均晶粒尺寸从 $(560 \pm 18) \mu\text{m}$ 持续减小到 $(460 \pm 13) \mu\text{m}$, 尤其是添加温度从720 ℃提升至740 ℃时, 晶粒尺寸降低的比较明显。

3 讨论

为进一步了解SiC颗粒添加细化Mg-1.0Mn合金铸态组织的相关机理, 对OM观察到的SiC团簇进行了进一步分析, 图4a为高倍率下合金的光学显微照片, 对

其中标记为矩形区域进行了SEM分析和EDS表征, 结果分别如图4b和图4c-f所示。结果表明, 该黑色颗粒主要成分为Si、C和Mn, 且Si和C元素具有相同的分布。通过定量分析, 颗粒的Si和C的原子比接近为1:1, 证实了其SiC。此外, Mn基本上呈颗粒状离散分布在SiC的内侧, 说明SiC倾向于捕获Mn, 然后可能与Mn发生部分反应, 形成新的Mn-Si-(C)相, 从而影响SiC的孕育过程。

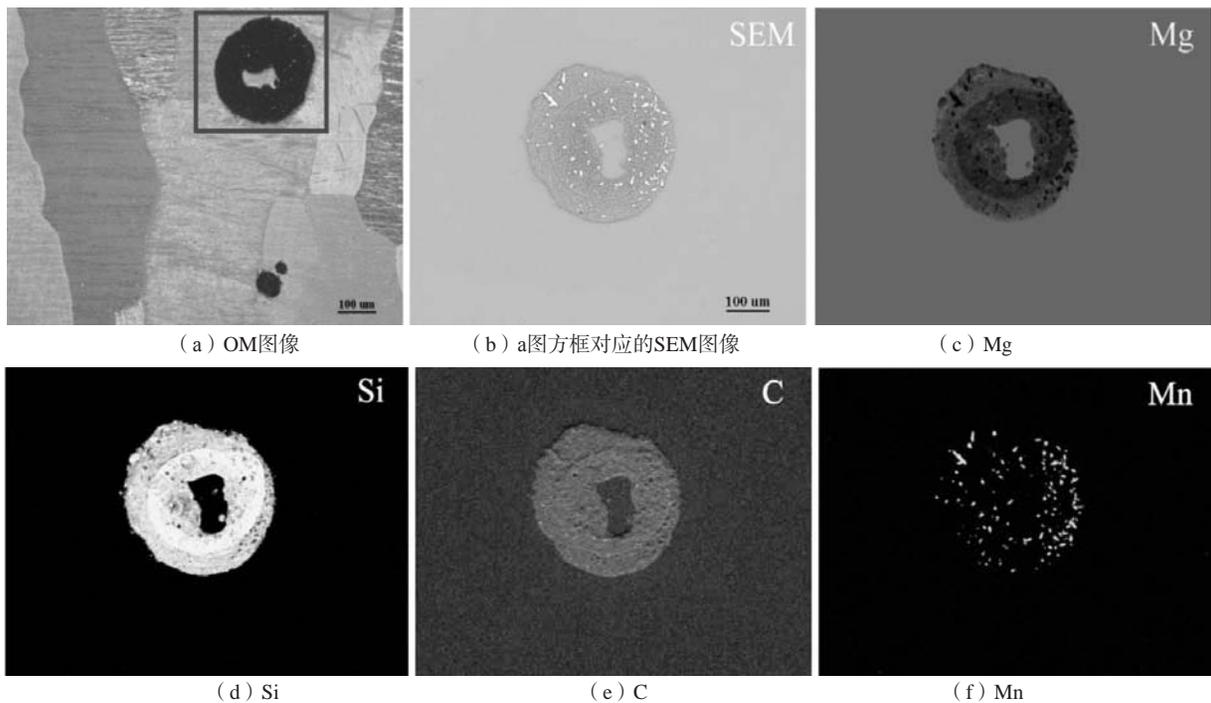


图4 添加0.5%SiC颗粒后Mg-1.0Mn合金铸态组织中典型SiC团簇的EDS分析结果

Fig. 4 EDS analysis results of typical SiC clusters in as-cast microstructure of the Mg-1.0Mn alloy after adding 0.5% SiC

图4所示的SiC团簇直径在200 μm 以上, 几乎很难起到有效的晶粒细化作用。为此, 通过SEM对铸态组织中存在的细小异质颗粒进行了分析, 如图5所示。结合SEM图像和EDS分析结果, 可以发现, 在 α -Mg相的晶界位置, 存在不连续分布的Mn偏聚区(图5a黑色箭头所指), 这些沿晶界分布的Mn能阻碍晶界的运动, 从而达到一定程度的细化晶粒效果, 但总体贡献不大^[5,19]。除此之外, 还可以观察到一些散布的Mn-Si相颗粒(图5a白色箭头所指), 且主要存在于 α -Mg相的晶粒内部, 表明这些异质颗粒可能是凝固时的形核核心, 也进一步表明在Mg-1.0Mn合金中加入SiC颗粒后, SiC可能会与Mn反应生成了新的Mn-Si相, 促进异质形核, 从而达到细化晶粒的效果。

随机选择了30个Mn-Si相颗粒对其直径和Mn与Si原子比进行了统计, 结果分别如图6a和图6b所示。

这些颗粒的形貌几乎相同, 均为近圆形颗粒, 颗粒直径在0~4 μm 范围内, 未发现大于4 μm 的成核颗粒, 有57%的颗粒的尺寸落在1~2 μm 的范围内, 该粒径范围接近于直径为2 μm 的添加的SiC颗粒的粒径范围。检测到的Mn/Si比值分布也很不均匀, 这可能受到Mn-Si相颗粒形成时周围环境(如Mg基体)以及探测到的颗粒大小的影响。有67%颗粒的Mn/Si比率在2~3之间, 因此SiC与Mn形成的Mn-Si相颗粒应该是 Mn_3Si 。其反应方程为: $3\text{Mn} + \text{SiC} = \text{Mn}_3\text{Si} + \text{C}$ 。根据此方程式, 1%的Mn可消耗约0.24%的SiC。这就是为什么当SiC含量增加超过0.3%时, 可以观察到一些SiC团簇(具体见2.1节), 而当SiC含量为低于0.24%时, 它们能与Mn溶质完全反应, 则不会形成SiC团簇。当然, 在实际的熔体反应过程中, 还要考虑SiC颗粒和Mn分布的不均匀性。根据前述的方程式, 如果合金中Mn的含量变化, 合理的SiC添加量应该首先要能保

证SiC和Mn溶质之间能够进行充分的反应形成 Mn_3Si 颗粒。

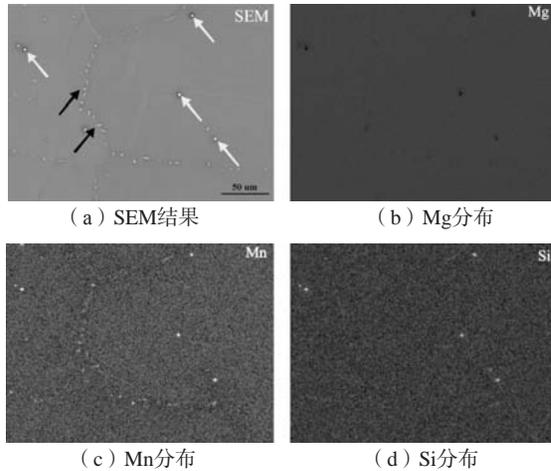


图5 添加0.5%SiC颗粒后Mg-1.0Mn合金铸态组织中异质颗粒的EDS分析结果

Fig. 5 EDS analysis results of heterogeneous particles in as-cast microstructure of the Mg-1.0Mn alloy after adding 0.5% SiC

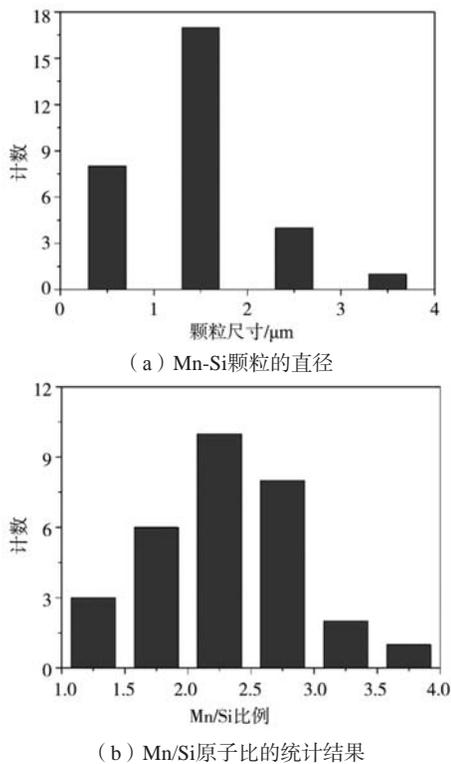


图6 添加0.5%SiC颗粒后Mg-1.0Mn合金铸态组织中Mn-Si颗粒分析结果

Fig. 6 Statistical results of Mn-Si particles in as-cast microstructure of the Mg-1.0Mn alloy after adding 0.5% SiC

一般来说, 要作为镁合金凝固过程中的异质形核核心, 该异质相颗粒要在基体 α -Mg相之前形成。为了揭示Mg-1.0Mn- α SiC合金系统形核过程的相变过程, 基于Pandat软件在基于溶质再分配修正的谢尔(Scheil)

凝固模型条件下进行了凝固模拟, 结果如图7a所示。根据计算结果, 合金凝固过程中各相形成的先后顺序为: $C_{graph} \rightarrow Mn_3Si_3 \rightarrow \alpha$ -Mg \rightarrow SiC \rightarrow Mg $_2$ Si。计算结果中, 在 α -Mg相形成之前应该是形成 Mn_3Si_3 相而非 Mn_3Si 相, 进一步凝固模拟表明, 只有当Mn含量高于1.34%时, 才能形成 Mn_3Si , 与前面的试验观察结果不一致。这种偏差可能源于熔体中锰成分的局部不平衡, 比如Laser等人^[20]在添加0.28%Mn的AZ31合金系统中观察到的 β -Mn相的现象就无法用相图和凝固模拟结果来解释, 这是由于熔体中Mn成分的局部不平衡所致。Liu等人^[21]也发现虽然按照模拟计算, 在Mg含量低于6.3%的二元Zn-Mg合金中不会形成MgZn $_2$, 但由于Mg浓度的不均匀性, 试验中仍然可以观察到MgZn $_2$ 相在Zn晶粒形核之前形成。此外, 在Scheil模型中未考虑凝固过程中Mn析出的能量势垒, 而在实际凝固过程中, 这种析出势垒有时会非常大, 可能导致第二相的形成温度发生变化, 甚至改变相形成的先后顺序。事实上, 通过拟制 Mn_3Si_3 相的形成重新计算凝固过程中各相之间的平衡关系(相当于一种受限的Scheil凝固模拟), 如图7b所示, 此时 Mn_3Si 可以完全替代 Mn_3Si_3 相在 α -Mg相之前形成并成为形核核心。

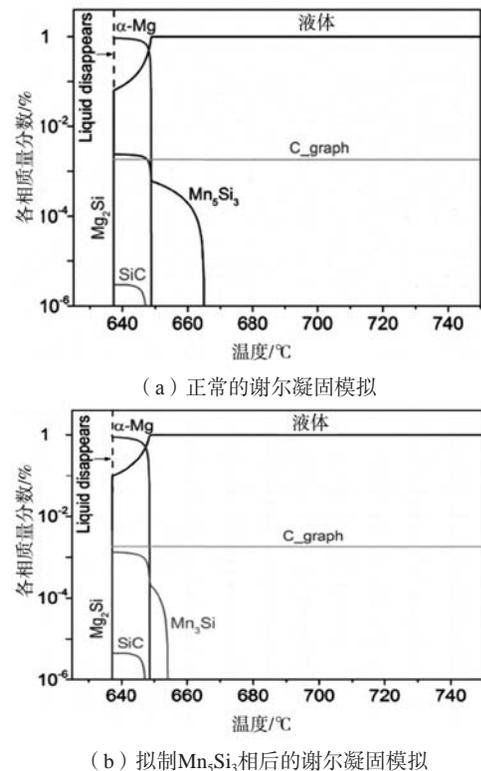


图7 添加0.5%SiC颗粒后Mg-1.0Mn合金的凝固模拟计算结果

Fig. 7 Simulated phase diagram results of the Mg-1.0Mn alloy after adding 0.5% SiC

通常情况下, 较小的SiC颗粒在熔体中的溶解速率应高于较大的SiC颗粒。然而, 通过搅拌后, 较小

的SiC颗粒更容易形成团簇,不利于SiC与Mn反应生成 Mn_3Si 颗粒,从而使得实际提供的形核核心数量反而变少了,最终导致铸态组织的晶粒尺寸更大。而尺寸较大的SiC颗粒,在质量分数一定的情况下,虽然颗粒密度更低,但这些SiC颗粒是分散且均匀地分布在熔体中,与Mn反应更加充分,使其晶粒细化效果优于颗粒尺寸小的系统。

此外,对于铸造成形而言,一般铸态组织的晶粒尺寸会随着浇注温度的提高而粗化。但添加了SiC颗粒后,随着浇注温度(也是SiC的添加温度)的提高,铸态组织晶粒尺寸反而降低。这可能跟熔体中SiC和Mn之间的反应是一个吸热反应,随着温度的升高,此反应可以高效地进行,形成更多的 Mn_3Si 颗粒作为形核核心,从而在较高的浇注温度下反而获得更好的晶粒细化效果。

4 结论

(1) SiC的添加有效细化了Mg-1.0Mn合金的晶粒组织。SiC添加后与Mg-1.0Mn合金中的Mn反应形成第二相 Mg_3Si 颗粒,在非平衡条件下, Mg_3Si 颗粒在 α -Mg相形成之前析出,作为异质形核的核心,提高形核率,最终起到细化晶粒的效果。根据反应式, SiC的添加量应与Mn的含量密切相关。

(2) 随着SiC添加量的增加,铸态合金的晶粒尺寸逐步降低,当添加量超过0.5%后,晶粒尺寸基本不再变化。SiC颗粒的尺寸越小、添加温度越低,晶粒细化效果越差。主要是因为相同添加量下, SiC颗粒越小,越容易聚集形成SiC团簇,而添加温度更低, SiC与Mn的反应温度也越低,这都不利于SiC与Mn之间的充分反应,导致提供的异质形核核心变少,最终晶粒细化效果变差。

参考文献:

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications-potential [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302: 37.
- [2] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀 [J]. *金属学报*, 2018, 54: 1215.
- [3] 樊振中, 陈军洲, 陆政, 等. 镁合金的研究现状与发展趋势 [J]. *铸造*, 2020, 69 (10): 1015-1029.
- [4] WANG J, LU R, QIN D, et al. A study of the ultrahigh damping capacities in Mg-Mn alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 560: 667.
- [5] CELIKIN M, KAYA A, PEKGULERYUZ M. Effect of manganese on the creep behavior of magnesium and the role of α -Mn precipitation during creep [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 534: 129.
- [6] LEE Y, DAHLE A, STJOHN D. The role of solute in grain refinement of magnesium [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 2895.
- [7] ZHANG MX, KELLY P. Edge-to-edge matching and its applications: part II. Application to Mg-Al, Mg-Y and Mg-Mn alloys [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53 (4): 1085-1096.
- [8] 张玲, 李英龙. 镁合金晶粒细化方法研究进展 [J]. *铸造*, 2019, 68 (11): 1195-1203.
- [9] 贾征, 李又佳, 席玖瑞, 等. 镁合金晶粒细化技术研究进展之一——物理细化技术 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40 (6): 607-613.
- [10] 贾征, 李又佳, 席玖瑞, 等. 镁合金晶粒细化技术研究进展之二——化学细化技术 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40 (6): 614-618.
- [11] FU H M, ZHANG M X, QIU D, et al. Taylor, Grain refinement by AlN particles in Mg-Al based alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 78: 809-812.
- [12] JIANG B, LIU W, QIU D, et al. Grain refinement of Ca addition in a twin-roll-cast Mg-3Al-1Zn alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133: 611-616.
- [13] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. The influence of CaO addition on grain refinement of cast magnesium alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 114: 103-107.
- [14] JEONG J, IM J, SONG K, et al. Transmission electron microscopy and thermodynamic studies of CaO-added AZ31 Mg alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 3267-3277.
- [15] 赖春明, 谭海林, 陈静, 等. Al-4B中间合金对AZ31镁合金晶粒尺寸和力学性能的影响 [J]. *机械工程材料*, 2021, 45 (4): 19-24, 28.
- [16] 姜向东, 陈体军, 马颖, 等. SiC对AZ91D镁合金晶粒细化效果的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2009, 29 (8): 763-766.
- [17] 何文, 杨伟, 王祥. 微米/纳米SiC影响下非平衡凝固镁合金形核及组织细化 [J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29 (2): 248-254.

- [18] HUANG Y, KAINER K U, HORT N. Mechanism of grain refinement of Mg–Al alloys by SiC inoculation [J]. Scripta Materialia, 2011, 64: 793–796.
- [19] SHE J, PAN F S, GUO W, et al. Effect of high Mn content on development of ultra-fine grain extruded magnesium alloy [J]. Materials & Design, 2016, 90: 7–12.
- [20] LASER T, NÜRNBERG M, JANZ A, et al. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 3033–3041.
- [21] LIU Z, QIU D, WANG F, et al. Grain refinement of cast zinc through magnesium inoculation: Characterisation and mechanism [J]. Materials Characterization, 2015, 106: 1–10.

Effect of SiC Inoculant on the As-Cast Microstructure of Mg-1.0Mn Alloy

LAI Chun-ming^{1,2}, YANG Liang^{2,3}, TAN Hai-lin¹, MENG Shao-ming¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412011, Hunan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China)

Abstract:

The effects of SiC particle addition amount, particle size and addition temperature on the grain refinement effect of as cast microstructure of Mg-1.0Mn alloy were studied by means of OM, SEM and EDS, and the corresponding grain refinement mechanism was analyzed combining Scheil solidification model based on solute redistribution correction. The results showed that the average grain size of as-cast microstructure become uniform and fine with the increase of the SiC content, particle size and addition temperature. The added SiC particles cannot directly act as the nucleation site of α -Mg base phase grain, but reacts with Mn to form Mn_3Si particles which can become the core of heterogeneous nucleation. Therefore, the addition amount of SiC must be consistent with the content of the Mn. Under the experimental conditions, the best process combination was 0.5% SiC particles with a diameter of about 2 μm adding at 760 $^{\circ}C$.

Key words:

SiC; grain refinement; magnesium alloy; heterogeneous nucleation