

# Sr 和 P 变质对 Mg-5Sn-2Si 合金 显微组织的影响

周庆标, 崔红保

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000)

**摘要:** 利用Sr、P及Sr与P复合添加分别对Mg-5Sn-2Si合金进行变质处理, 研究了不同Sr含量。不同P含量以及Sr和P复合添加对Mg<sub>2</sub>Si变质效果的影响。结果表明: 随着Sr含量的增加, 共晶Mg<sub>2</sub>Si相的形貌逐渐由汉字状向蠕虫状和颗粒状转变, 共晶Mg<sub>2</sub>Si显著细化, 但对初生Mg<sub>2</sub>Si相钝化作用有限。在Mg-5Sn-2Si合金中添加P后, P和熔体Mg形成Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, 对初生Mg<sub>2</sub>Si起到形核核心作用, 从而细化初生Mg<sub>2</sub>Si, 而对细化共晶Mg<sub>2</sub>Si相作用不大。P和Sr复合变质后, 初晶Mg<sub>2</sub>Si尺寸相对单一P变质效果更细小, P和Sr复合变质对合金中的初生Mg<sub>2</sub>Si和共晶Mg<sub>2</sub>Si具有更好的细化作用。

**关键词:** Mg-5Sn-2Si合金; 锶和磷; 显微组织; 复合变质

作者简介:

周庆标(1993-), 男, 硕士生, 主要研究方向为金属凝固技术与理论。E-mail: 1771232662@qq.com

通讯作者:

崔红保, 男, 副教授, 博士。E-mail: cuihongbao@hpu.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)05-0456-05

基金项目:

国家自然科学基金(51571086; 51271073)

收稿日期:

2019-12-24 收到初稿,  
2020-02-07 收到修订稿。

镁合金具有低密度、高比强度、高比刚度等特点, 在航空、航天、汽车等工程领域得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。但是, 目前耐热性差的特点是限制镁合金进一步推广应

用的主要障碍, 在超过120℃后, 一般镁合金诸如AZ91D、AZ31的强度和抗蠕变性能都大幅度下降。一直以来改善耐热性的主要方式就是通过添加稀土元素形成热稳定性高的析出相, 防止晶界滑移, 但是稀土元素较高的成本阻碍了此类合金的广泛应用。因此, 开发廉价的耐热镁合金是这个领域中的一个重点研究方向。在镁合金中加入Si、Sn两种元素能显著改善镁合金的强度和耐热性, 此两种元素可与Mg形成Mg<sub>2</sub>Sn和Mg<sub>2</sub>Si强化相, 它们都具有硬度高、热稳定性好、高熔点的特性, 如果能使Mg<sub>2</sub>Sn和Mg<sub>2</sub>Si强化相均匀分布于基体中, 这些第二相颗粒可以阻碍位错滑移, 从而提高高温条件下镁合金的热稳定性及耐热性。但是Mg<sub>2</sub>Si相通常以汉字状或树枝状形态存在, 割裂基体, 恶化合金。因此变质和细化Mg<sub>2</sub>Si相对于提高强化效果甚为重要。添加碱土元素(Sr、Ca)能够有效变质和细化Mg<sub>2</sub>Si相, 从而提高合金的高温性能<sup>[5-10]</sup>, 但是碱土元素以第三、第四组元以及与其他元素共同加入到镁合金中所表现出来的交互作用有待探究, 尤其是P和Sr在Mg-Sn-Si系镁合金中的复合作用还未见报道。因此, 本研究以Mg-Sn-Si合金为对象, 探讨P、Sr单一变质及复合变质加入对初生Mg<sub>2</sub>Si和共晶Mg<sub>2</sub>Si组织形貌的影响, 并对其影响机制进行了阐述。

## 1 试验原料及方法

试验原材料采用纯度为99.95%的Mg锭、99.98%的Sn锭、Mg-25%Sr中间合金、Mg-10%Si中间合金和Sn-6%P中间合金。采用SG2-5-10井式电阻炉熔炼, 熔化过程采用SF<sub>6</sub>和CO<sub>2</sub>保护。将镁锭升温750℃熔化后, 加入一定比例的锡锭, 用石墨棒搅拌熔体约3 min, 然后保温10 min使合金充分熔化, 再经过精炼后于730℃下保温20 min, 浇注到预热温度为250℃的石墨模具中, 形成Φ32 mm×120 mm的铸锭。

在棒状铸件中的相同部位切取金相试样, 铸态试样用4%硝酸酒精溶液腐蚀。显微组织利用光学显微镜(OM, OLYCLA m3)和扫描电子显微镜(SEM, HATACHI

S3400N) 配备的X射线能谱仪(EDS)进行分析。采用X射线衍射(XRD, D/MAX-3C)进行物相鉴定(辐射源为CuK $\alpha$ 、工作电压40 kV、电流150 mA、扫描速度为10°/min、扫描范围10°~90°)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一 Sr 变质对 Mg-5Sn-2Si 合金组织影响

图1所示为铸态Mg-5Sn-2Si合金的XRD谱图。从图中可以看出,铸态Mg-5Sn-2Si合金组织主要是由 $\alpha$ -Mg、Mg<sub>2</sub>Sn及Mg<sub>2</sub>Si组成。图2a所示为未加入Sr变质的铸态Mg-5Sn-2Si合金组织。从图2a中可以看出,其中未变质的Mg-5Sn-2Si合金中初生Mg<sub>2</sub>Si相多为粗大八面体形,棱角明显,分布不规则,平均尺寸约60  $\mu$ m,严重割裂了基体,共晶Mg<sub>2</sub>Si相呈汉字状分布在枝晶间,降低了合金的力学性能。图2b-d为经不同Sr含量变质的Mg-5Sn-2Si合金的金相组织。当Sr的添加量为0.2%时,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸得到一定程度的减小,但是棱角仍然分明,且汉字状的共晶Mg<sub>2</sub>Si相,没有得到有效的变质。当Sr的添加量为0.35%时,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸进一步缩小,共晶Mg<sub>2</sub>Si相由汉字状向蠕虫状转变,变质效果显现。当Sr的添加量进一步增加到0.5%时,共晶Mg<sub>2</sub>Si相由汉字状彻底变为颗粒状,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸减小到约10  $\mu$ m,但是,初生的Mg<sub>2</sub>Si相没有发生钝化,仍然呈现尖锐棱角。因此,Sr对初生Mg<sub>2</sub>Si相形貌有一定的影响,但不能较好的达到细化和钝化初生Mg<sub>2</sub>Si相的作用,而Sr能将汉字状共晶Mg<sub>2</sub>Si细化为短杆、蠕虫状直至颗粒状,尺寸细小且呈弥散分布。由Mg-Sr相图可知,Sr在Mg中的溶解度非常有限,所以凝固时Sr将在液固界面前富集。Sr的富集将影响液固界面的向前推进,随着温度的降低,共晶反应将开始进行,由于液体中富集了Sr元素,将有效抑制共晶Mg<sub>2</sub>Si相的生长,且改变其生长方式,使其从粗大汉字状转变为细小颗粒状或纤维状。

对Sr变质后的合金进行面扫描(图3),从图3中Sr的分布可以看出,一部分Sr在共晶Mg<sub>2</sub>Si周围有明显富集,还有一部分Sr进入了Mg<sub>2</sub>Si相。

为进一步考察共晶相的元素分布,对共晶Mg<sub>2</sub>Si相进行能谱分析。如图4所示,该相中除含有Mg、Si元素之外,还含有Sr元素,说明Sr进入了Mg<sub>2</sub>Si相内。因此,一方面Sr作为一种表面活性元素分布在Mg<sub>2</sub>Si相的生长前沿阻碍了其生长,从而细化了Mg<sub>2</sub>Si相的形貌,改变了Mg<sub>2</sub>Si相的分布。另一方面,元素Sr固溶于Mg<sub>2</sub>Si相中,改变了Mg<sub>2</sub>Si的组成及优先生长方式,也起到了细化的效果,这与Srinivasan<sup>[11]</sup>和邱克强<sup>[12]</sup>研究结果一致。

### 2.2 单一 P 变质对 Mg-5Sn-2Si 合金组织影响

图5为经不同P含量变质的Mg-5Sn-2Si合金的金相组织。当P的添加量为0.2%时,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸得到一定程度的减小,但是棱角仍然分明,且汉字状的共晶Mg<sub>2</sub>Si相没有得到有效的变质。当P的添加量为0.35%时,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸明显减小。当P的添加量进一步增加到0.5%时,初生的Mg<sub>2</sub>Si相尺寸减小到约10  $\mu$ m,P变质后初晶Mg<sub>2</sub>Si呈不规则的多边形状,尺寸减小,多在10  $\mu$ m以下,端部较圆整,只有极少数的尖角,可见P对初晶Mg<sub>2</sub>Si的细化作用非常明显。一直以来,在含Si的Mg合金中添加AlP以后,都认为是AlP作为Mg<sub>2</sub>Si相的形核核心,因为AlP与Mg<sub>2</sub>Si有着良好晶格匹配关系,在细化含有Mg<sub>2</sub>Si的铝合金中,充当主要的作用<sup>[13]</sup>。但是在Mg-Sn-Si合金中没有Al元素的存

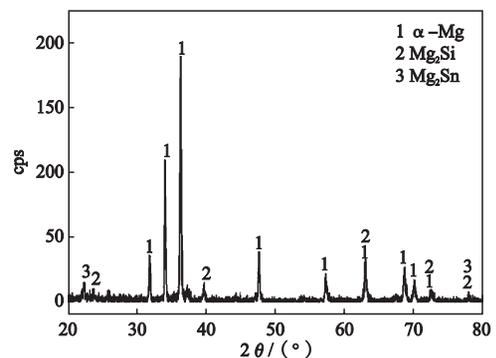
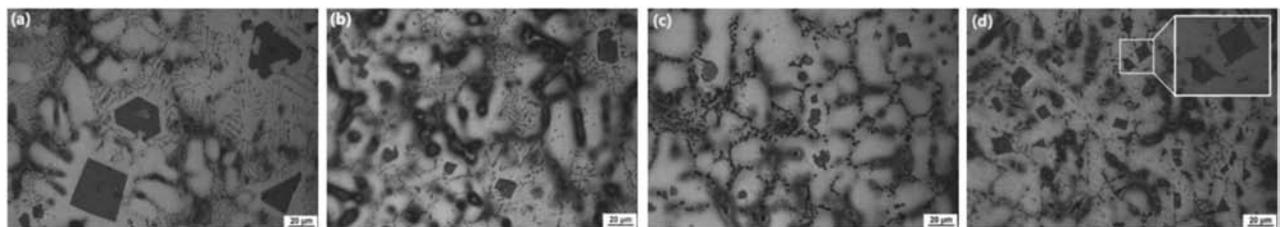


图1 铸态Mg-5Sn-2Si合金XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of as-cast Mg-5Sn-2Si alloys



(a) 无Sr

(b) 0.2wt% Sr

(c) 0.35wt% Sr

(d) 0.5wt% Sr

图2 不同Sr含量变质后的Mg-5Sn-2Si合金组织

Fig. 2 Microstructures of Mg-5Sn-2Si alloy modified with varying Sr content

在, 却从组织中仍然观察到初生的 $Mg_2Si$ , 且具有明显的形核核心, 如图5b所示。其原理是由于Sn-P合金在熔体热作用下发生分解, 如公式(1)所示。而 $Mg_3P_2(s)$ 促进 $Mg_2Si$ 生成, 因此细化了合金组织。



分解反应得到溶解态的Sn原子与P原子, 且与镁熔体充分接触。同时由于 $Mg_3P_2(s)$ 化合物的标准形成自由能比SiP的标准形成自由能低<sup>[14]</sup>, 因此,  $Mg_3P_2(s)$ 则更易形成, 继而在熔体中发生化合反应, 如式(2)所示。

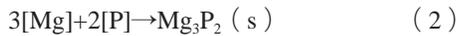


图6能谱观察发现, 这些部位仅包含Mg、Sn、Si

和P, 因此这是一个由Mg、Sn、Si和P元素组成的颗粒。Mg、Sn、Si的峰出现, 不可避免地来自于 $Mg_2Si$ 和 $Mg_2Sn$ , 因此, 除了 $Mg_2Si$ 和 $Mg_2Sn$ 中的Mg以外, Mg:P接近3:2。通过能谱分析, 确定 $Mg_3P_2(s)$ 化合物可以作为 $Mg_2Si$ 的形核核心。

### 2.3 P和Sr复合变质对Mg-5Sn-2Si合金组织影响

单一的Sr添加可以细化共晶 $Mg_2Si$ , 因为Sr在镁中固溶度很小, 一方面富集在 $Mg_2Si$ 相凝固前沿, 增大过冷度, 增大了有效形核数量, 另一方面Sr固溶于 $Mg_2Si$ 相中, 改变了 $Mg_2Si$ 的组成及优先生长方式, 也

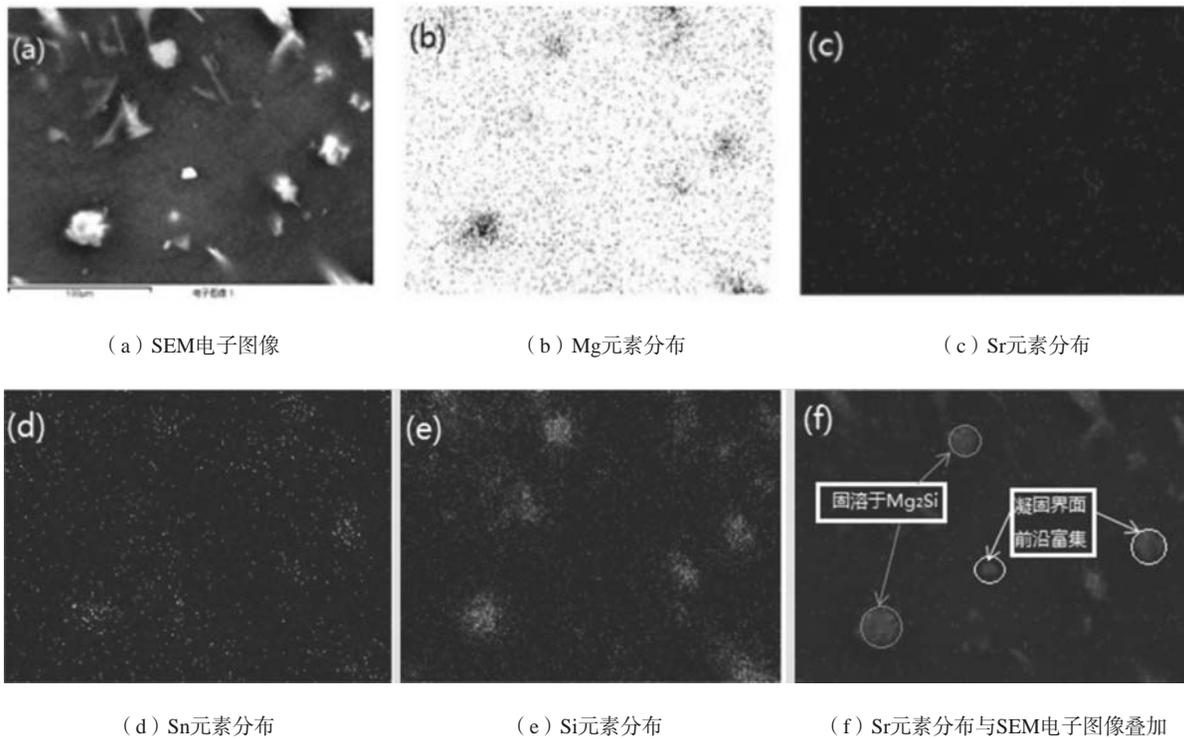
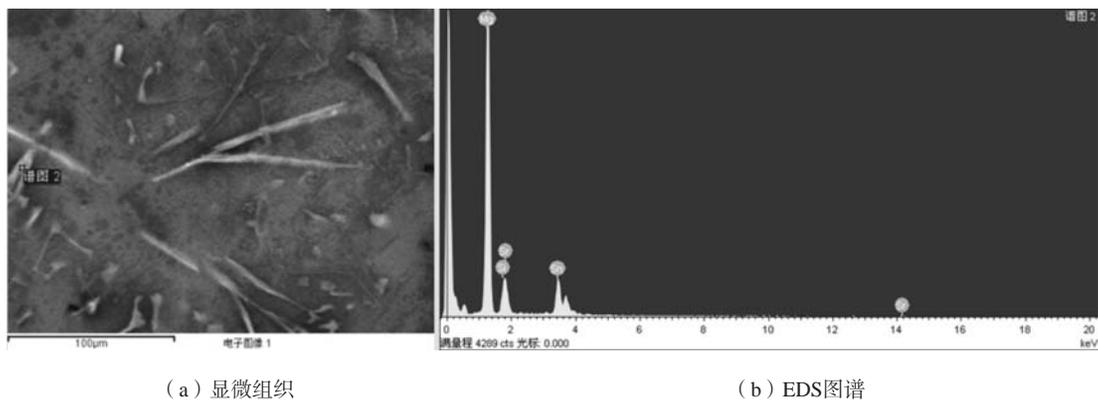


图3 Sr变质共晶 $Mg_2Si$ 相扫描分析

Fig. 3 EDS analysis and map scanning of eutectic  $Mg_2Si$  phase modified by Sr



(a) 显微组织

(b) EDS图谱

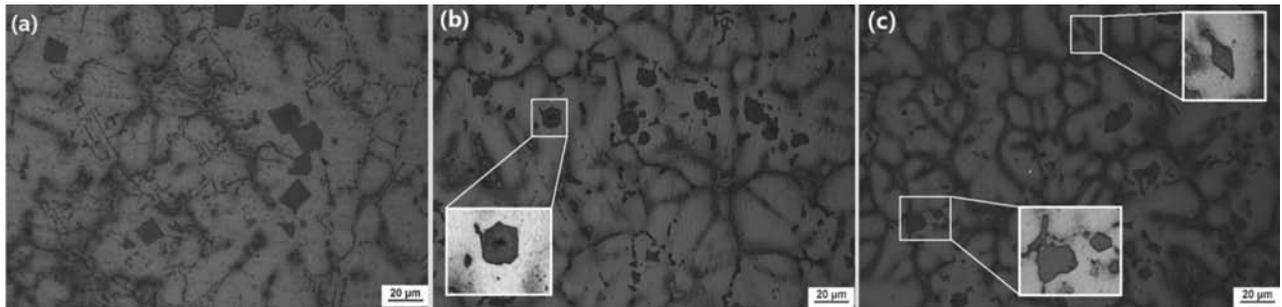
图4 Sr变质共晶 $Mg_2Si$ 后的显微组织及EDS图谱

Fig. 4 Microstructure and EDS spectrum of eutectic  $Mg_2Si$  phase with Sr modification

起到了细化的效果。而Sr对初生 $Mg_2Si$ 尺寸细化有一定的影响，但不能达到钝化初生 $Mg_2Si$ 的作用，细化初生 $Mg_2Si$ 的效果不如P变质的效果好，不能有效改变初生 $Mg_2Si$ 的形貌。然而单一P的添加可以在熔体中形成 $Mg_3P_2$ ，当温度下降到液相线后，初生相 $Mg_2Si$ 则包裹异质核心开始生长，当温度下降到液相线后，初生相 $Mg_2Si$ 则包裹异质核心 $Mg_3P_2$ ，开始生长；当温度继续降低到共晶温度时，为了降低能量，共晶相 $Mg_2Si$ 则容

易附着在先析出的初生相 $Mg_2Si$ 表面上形核长大，而不是另外形核。因此，可以看到加入P后的合金组织中汉字状共晶相基本消失，这也是P细化共晶相 $Mg_2Si$ 效果不好的原因。

因此，发挥各自的特长，把P和Sr复合加入Mg-5Sn-2Si合金中，从图7a-c中可以看到，经过P和Sr复合变质后的初晶 $Mg_2Si$ 尺寸相对单一P变质效果更好，同时也存在许多细小的共晶 $Mg_2Si$ 。



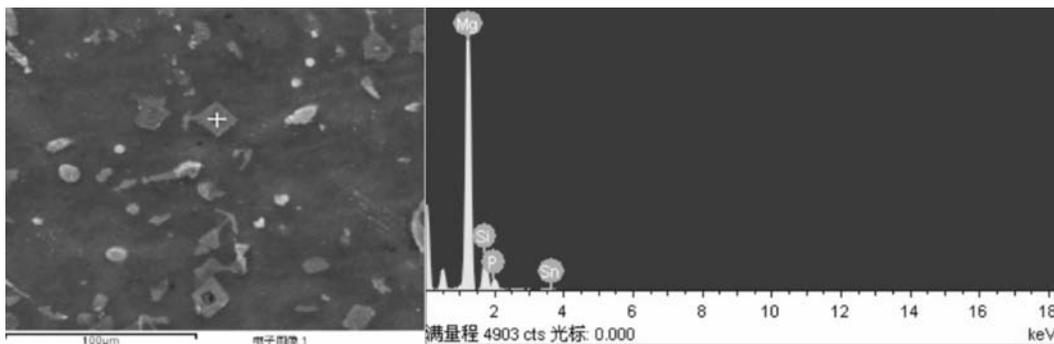
(a) 0.2wt% P

(b) 0.35wt% P

(c) 0.5wt% P

图5 不同P含量变质后的Mg-5Sn-2Si合金组织

Fig. 5 Microstructures of Mg-5Sn-2Si alloy modified with varying P content

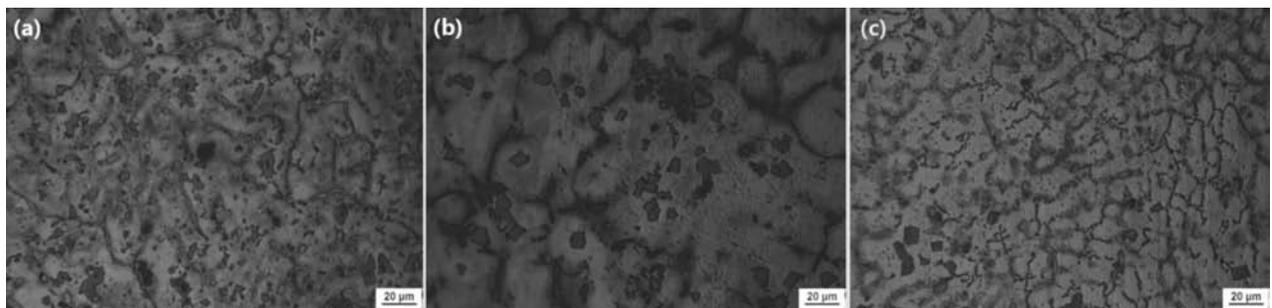


(a) 点扫描能谱位置

(b) 点扫描能谱结果

图6 Mg-5Sn-2Si-0.35P合金核心的能谱分析和点扫描分析

Fig. 6 EDS analysis of Mg-5Sn-2Si alloy modified with 0.35 wt.%P



(a) Sr=0.35%, P=0

(b) Sr=0, P=0.35%

(c) Sr=0.35%, P=0.35%

图7 Sr和P复合添加变质后的Mg-5Sn-2Si合金组织

Fig. 7 Microstructures of modified Mg-5Sn-2Si alloys by Sr, P and Sr+P

### 3 结论

(1) 在Mg-5Sn-2Si合金中添加Sr后,随着Sr含量的增加,共晶Mg<sub>2</sub>Si相的形貌逐渐由汉字状向蠕虫状和颗粒状转变,Sr起到显著细化共晶Mg<sub>2</sub>Si相作用,但对初生Mg<sub>2</sub>Si相钝化作用有限。

(2) 在Mg-5Sn-2Si合金中添加P后,P和熔体Mg形成Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>,起到初生Mg<sub>2</sub>Si形核作用,从而细化初生Mg<sub>2</sub>Si,而对细化共晶Mg<sub>2</sub>Si相作用不大。

(3) P和Sr复合变质后,初晶Mg<sub>2</sub>Si尺寸相对单一P变质效果更小,基体晶粒也变得细小,P和Sr复合变质对合金中的初生Mg<sub>2</sub>Si和共晶Mg<sub>2</sub>Si具有较好的细化作用。

#### 参考文献:

- [1] 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):317-322.
- [2] 丁云鹏,崔建忠,乐启焱,等.镁合金板材的生产历史与研究现状[J].精密成形工程,2014,6(6):7-21.
- [3] ZHANG P. Creep behavior of the die-cast Mg-Al alloy AS21 [J]. Scripta Materialia, 2005, 52(4): 277-282.
- [4] CONG M Q, LI Z Q, LIU J S, et al. Effect of Ca on the microstructure and tensile properties of Mg-Zn-Si alloys at ambient and elevated temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 539(10): 168-173.
- [5] 白晶,孙扬善,薛峰,等.高性能碱土耐热镁合金的显微组织和蠕变性能[J].北京科技大学学报,2007,29(2):198-204.
- [6] KIM J J, KIM D H, SHIN K S. Modification of Mg<sub>2</sub>Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P addition [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(3): 333-340.
- [7] QIN Q D, ZHAO Y G, ZHOU W, et al. Effect of phosphorous on microstructure and growth manner of primary Mg<sub>2</sub>Si crystal in Mg<sub>2</sub>Si/Al composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 447: 186-191.
- [8] 吴华懂,杜军,豆琦,等.Sr对过共晶Mg-Si合金中初生Mg<sub>2</sub>Si相变质的影响[J].铸造,2011,60(4):368-371.
- [9] 邹志文,熊守美.Sr对Mg-9Al-1Si-0.3Zn合金微观组织和力学性能的影响[J].金属学报,2010,46(10):1200-1205.
- [10] 王岩,戚文军,郑飞燕,等.Ca、Sr对AS21镁合金显微组织的影响[J].铸造,2010,59(7):658-661.
- [11] SRINIVASAN A, PILLAI UTS, SWAMINATHAN J, et al. Observations of microstructural refinement in Mg-Al-Si alloys containing strontium [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(18): 6087-6089.
- [12] 邱克强,郝帅,尤俊华,等.铸态Mg-Sn-Si-Sr合金的显微组织与力学性能[J].中国有色金属学报,2012,22(8):2148-2153.
- [13] 侯静,刘相法.AI-P中间合金对含镁合金细化与变质行为的研究[D].山东:山东大学,2012.
- [14] HORN Q C, HECKEL R W. Reactive phosphide inclusions in commercial ferrosilicon [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29B: 325-329.

## Effect of Sr and P Modification on Microstructure of Mg-5Sn-2Si Alloy

ZHOU Qing-biao, CUI Hong-bao

( School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China )

#### Abstract:

The effects of P and Sr additions on the primary and eutectic phases in Mg-5Sn-2Si alloy were studied. The refined Mg<sub>2</sub>Si phase was observed and the refinement mechanism of the primary Mg<sub>2</sub>Si and coarse Chinese script eutectic Mg<sub>2</sub>Si was analyzed. The results show that the coarse Chinese script eutectic Mg<sub>2</sub>Si phase were transformed into vermicular and granular Mg<sub>2</sub>Si phase with the addition of Sr and primary Mg<sub>2</sub>Si was also refined, but the edges and corners of primary Mg<sub>2</sub>Si phase were still sharp. Primary Mg<sub>2</sub>Si could be refined by the Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> which was formed with the addition of P into Mg melt. But there was small effect on the refinement of eutectic Mg<sub>2</sub>Si. After P and Sr combined modification, the size of primary Mg<sub>2</sub>Si is smaller than that of single P modification, and P and Sr combined modification has better refining effect on primary Mg<sub>2</sub>Si and eutectic Mg<sub>2</sub>Si in the alloy.

#### Key words:

Mg-5Sn-2Si alloy; Sr and P; microstructure; combined modification