

Mg-Sn-Si 合金中 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的结构与性能研究*

张建新^{1)2)†} 高爱华³⁾ 郭学锋¹⁾ 任磊¹⁾

1) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

2) (河南理工大学文法学院, 焦作 454000)

3) (河南理工大学机械与动力工程学院, 焦作 454000)

(2013年4月29日收到; 2013年5月25日收到修改稿)

研究了铸态 Mg-Sn-Si 合金中 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的结构、特性以及该相对 Mg-Sn-Si 合金变质作用的影响. 结果表明: Sn 原子能取代 Mg_2Si 中的部分 Si 生成 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相, 该三元相与 Mg_2Si , Mg_2Sn 相的结构相同, 属于面心立方结构, $Mg_2(Si,Sn)$ 相的元素含量并不固定, 在 Si 富集区形成的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相中, Si 元素含量高, 在 Si 贫乏区形成的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相中, Si 元素含量低. Si 含量较多的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相性能与 Mg_2Si 相接近, Sn 含量较多的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相性能与 Mg_2Sn 相接近, 实验中发现 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的纳米硬度、弹性模量与维氏硬度等物理性能介于 Mg_2Si 与 Mg_2Sn 之间, $Mg_2(Si,Sn)$ 相对汉字状 Mg_2Si 相的变质处理起到桥梁作用.

关键词: Mg-Sn-Si 合金, Mg_2Si , Mg_2Sn , $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相

PACS: 81.05.Bx, 81.10.Aj, 81.70.Jb

DOI: 10.7498/aps.62.178101

1 引言

镁合金绿色环保, 可再生利用, 已被认为是 21 世纪“最有前途”的金属结构材料之一, 近几年其产量逐年升高, 增长率高达 25%, 在汽车、电子、轨道交通、航天航空等领域得到大胆尝试, 其应用前景极为广阔^[1-6]. 由于变形镁合金具有一系列的优良性能, 近年来北美、欧洲、日本等发达国家相继加大投入, 镁合金成形技术得到快速发展, 高性能镁合金材料应运而生, 特别是耐热镁合金已成为研究的热点. Si 是镁合金中较常见的合金元素, 与基体镁形成强化相 Mg_2Si , 该相能有效改善合金的强度和高温蠕变性能, 众多研究者已从不同角度分析了该元素对镁合金组织和性能的影响^[7-12]. 如熊守美、邹志文研究的“锶、钕对 Mg-9Al-1Si-0.3Zn 微观组织和力学性能的影响”, 陈刚、彭蕾等人分析

了“固溶处理对原位合成 $Mg_2Si/AZ91D$ 复合材料组织及性能的影响”, 杜军、吕信裕等讨论了“稀土 Ce 对过共晶 Mg-Si 合金中初生 Mg_2Si 相变质的影响”^[13-15], 但 Mg_2Si 汉字状组织和初生相对物理性能影响较大, 其变质和细化处理一直是困扰学术界的难题. 为了合理改善含 Si 镁合金的组织性能, 找到新的变质处理途径, 本论文在分析 Mg-Sn-Si 合金组成的基础上, 研究了 Mg_2Si , Mg_2Sn 及 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的结构特性, 并对 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的应用做了深入探讨, 以期改善 Mg_2Si 的形态和开发高性能镁合金提供新的思路.

2 实验材料与方法

在井式电炉中熔炼相应的合金试样, 采用 0.5%的 $SF_6 + CO_2$ (体积分数) 混合气体保护, 主要原料是高纯 Mg, 99.99%的 Sn 元素, Mg-10Si 中间

* 国家自然科学基金(批准号: 51271073)、河南省重点科技攻关(批准号: 102102210031)和河南理工大学金属材料发展基金(批准号: 506096)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: edu001@163.com

合金, 合金的化学成分为: 94%Mg, 5%Sn, 1%Si(质量比). 熔体在 760 °C 经保温后浇铸到铁模中, 从铸锭的中间部位切取金相试样, 用 4%(体积分数) 的硝酸酒精溶液做腐蚀剂, 采用日本 OLYMPUS 光学显微镜观察试样的显微组织 (OM), 用 JSM-6700F 扫描电子显微镜分析微观形貌 (SEM), 用瑞士 NHT 纳米硬度测量仪检测各相的纳米硬度、维氏硬度及弹性模量.

3 实验结果与分析

3.1 Mg₂(Si,Sn) 复合相的结构分析

在研究 Mg-Sn-Si 镁合金过程中, 发现了一种新的三元相, 后经分析证实是 Sn 原子取代 Mg₂Si 中

的部分 Si 生成的 Mg₂(Si,Sn) 复合相. 由于 Sn, Si 分别与 Mg 基体生成二元相 Mg₂Sn, Mg₂Si, 所以在该合金组织中含有的相为 α-Mg 基体, Mg₂Sn, Mg₂Si 及 Mg₂(Si,Sn) 相 (见图 1), 结合 OM 金相分析可知: 汉字状的是 Mg₂Si 共晶相 (图中 A 点), 晶界处的片状物是 Mg₂Sn 相 (图中 D 点), 不规则块状物是 Mg₂(Si,Sn) 相 (图中 B, C 两点). 各点的 EDS 分析结果见表 1.

表 1 SEM 图中各点的 EDS 分析结果

位置	元素/at%		
	Mg	Sn	Si
A	74.1	2.42	23.5
B	74.3	5.81	19.9
C	67.9	26.4	5.70
D	78.9	19.2	1.81

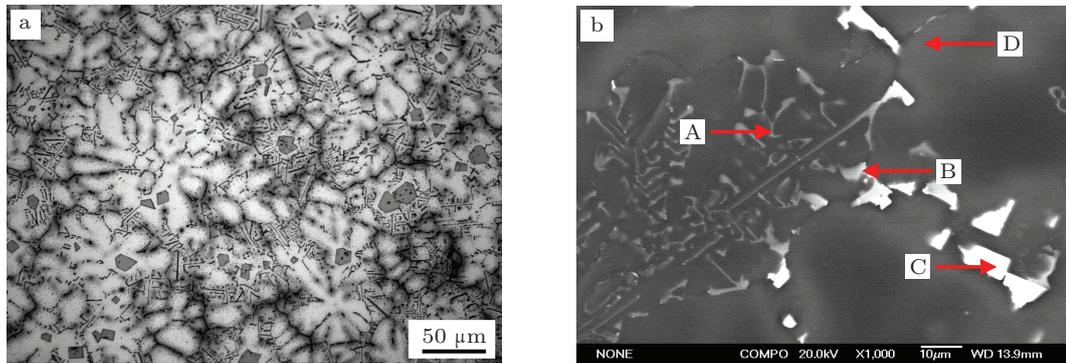


图 1 Mg-5Sn-1Si 合金铸态金相与扫描电子图片 (a) OM; (b) SEM

Mg-Sn-Si 组织中的 Mg₂Si, Mg₂Sn 是硬质相, 在合金中起到强化作用, 通过文献分析知道 [16-19], 二者原子结合方式相同, 都是类似 CaF₂ 的反萤石晶体结构 (如图 2), 属于面心立方晶体, 晶格常数分别为 0.635 nm 和 0.669 nm, 理论上分析不论 Sn 置换 Si 原子还是 Si 置换 Sn 原子, 都将形成与原晶格相同的面心立方晶体 Mg₂(Si,Sn), 而且其晶格常数变化很小.

从元素的电负性分析: Sn 与基体 Mg 的电负性差大于 Si 与 Mg 的电负性差, Sn 元素优先与基体 Mg 反应, 但基体 Mg 元素数量较多, 这并不影响后续 Si 与 Mg 的化合, 而且是在熔融中, 结合区域不稳定, 从电负性无法推理出 Mg₂Si, Mg₂Sn 的结晶顺序. 从化合物熔点高低分析: Mg₂Si 较高, Mg₂Sn 较低, 如果结晶过程接近平衡状态, Mg₂Si 先结晶, Mg₂Sn 后结晶, 此时在温度提供能量的前提下, Sn 原子置换掉 Mg₂Si 相中的部分 Si, 形成 Mg₂(Si,Sn)

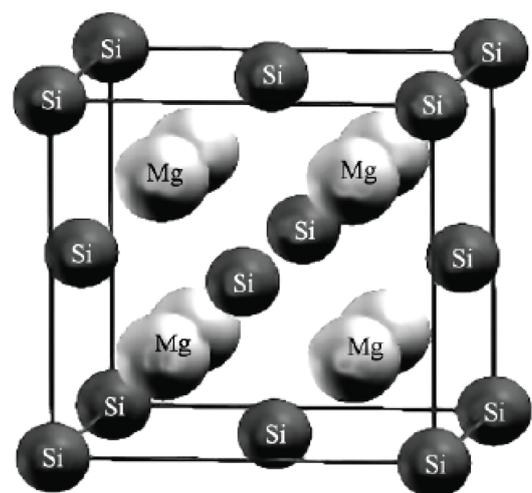


图 2 Mg₂Si 晶胞结构示意图

复合相, 通过透射电镜分析 (见图 3), 发现 Mg₂(Si,Sn) 相的外层衍射衬度较浅, 而中间部位衍射衬度较深, 这说明在 Mg₂(Si,Sn) 相中元素分

布不均匀, 通过计算该相不同位置的晶格常数, 发现数值均在 0.635—0.669 nm 之间波动 (0.635 nm, 0.669 nm 分别是 Mg_2Si 及 Mg_2Sn 的晶格常数). 在衬度较浅的边缘部分, 晶格常数靠近 0.669 nm, 而在衬度较深的中间部分, 晶格常数则接近 0.635 nm, 如图 3 中 A, B 处的晶格常数分别为 0.643 nm, 0.652 nm. 另外, 通过对比 $Mg_2(Si,Sn)$ 相与 Mg_2Si 相的衍射图案, 发现斑点排列规律相同, 这就证明了 $Mg_2(Si,Sn)$ 相与 Mg_2Si 相 (或 Mg_2Sn) 的结构相同. 需要特别说明的是: $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相中元素含量不是固定不变的, 在距离共晶 Mg_2Si 相较近的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相中, Si 含量较高 (如图 1 中 B 点), 在距离 Mg_2Si 相较远的 $Mg_2(Si,Sn)$ 相中, Si 含量较低 (如图 1 中 C 点), 这主要是因为 Si 在结晶过程中迁移困难, 打破 Mg-Si 键所需能量较高造成的 (B, C 两点的能谱分析见图 4).

3.2 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的性能分析

众所周知, Mg_2Si 相的熔点高, 是一种理想的高温强化相, 但该相与 Mg 基体结合不紧密 (见图 5(a)), 对合金组织的物理性能影响较大, 而 Mg_2Sn 相熔点为 772 °C 相对于 Mg_2Si 偏低, 但 Mg_2Sn 相

与基体的结合程度优于 Mg_2Si (见图 5(b)). 如果能发现一种相既有 Mg_2Si 的硬度优势, 又能与基体组织紧密结合, 那么含 Si 镁合金的应用 (变质) 就有新的推进, $Mg_2(Si,Sn)$ 相是否具有这种特性呢? 实验中测试了 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的纳米硬度和弹性模量, 并与 Mg_2Si , Mg_2Sn 相的相应性能做了对比分析, 然后在此基础上研究了 Sb 对 Mg-5Sn-1Si 铸态合金的变质作用 (见图 6). 表 2 给出了各相的硬度和弹性模量测量数据, 其中符号 NH, EM 及 HV 分别代表各合金相的纳米硬度、弹性模量以及维氏硬度, $Mg_2(Si,Sn)_B$, $Mg_2(Si,Sn)_C$ 表示图 1 中 B 点和 C 点的合金相.

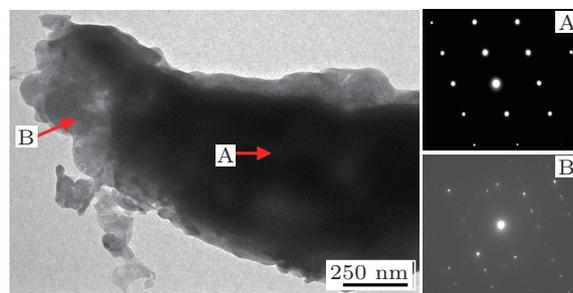


图 3 $Mg_2(Si,Sn)$ 复合相的 TEM 电子图片

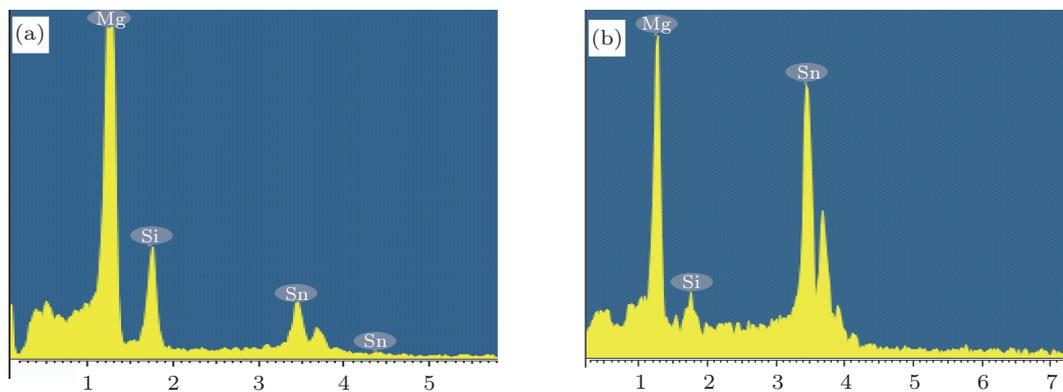


图 4 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的能谱图 (a) B 点; (b) C 点

从表 2 数据可知: $Mg_2(Si,Sn)$ 相的纳米硬度和弹性模量介于 Mg_2Si 与 Mg_2Sn 相之间, 这就证实了在 Mg-Sn-Si 合金中, 确实存在 Sn 原子取代 Mg_2Si 相中的 Si 原子现象, 这与前面分析 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的结构内容相符合, 并且随着 $Mg_2(Si,Sn)$ 相中 Sn 含量的增加, 该相的纳米硬度和弹性模量是减小的, 可以判断 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的其他物理特性也在 Mg_2Si 与 Mg_2Sn 之间.

一般说来, Mg_2Si 和 Mg_2Sn 都属于硬质相, 对

合金强化作用有重要影响, 但其组织形貌对合金性能影响较大. 三维图片显示 Mg_2Si 相凹下去的, 而 Mg_2Sn 相是凸出来的, 这个发现很有意思, 本来应该硬质相凸出, 基体相 (较软) 凹下才符合常理, 因为自动抛光金相试样时用力均衡, 硬质相因耐磨度大于基体而凸出, 但 Mg_2Si 却出现了相反情况, 这只能说明 Mg_2Si 与基体结合力较弱, 对提高材料的组织性能有不利影响, 从这个方面分析, 改善 Mg_2Si 相的分布与变质处理至关重要, 研究 Mg_2Si 相向

Mg₂(Si,Sn) 相转化,正是基于这个目的^[20].文献[21]曾分析了 Sb 元素对 Mg-6Al-1Zn-0.7Si 合金铸态组织的影响,并得出 Sb 变质效果不明显的结论,而对于 Mg-5Sn-1Si 合金, Sb 的作用效果较好,汉字状的 Mg₂Si 被变质,充分说明了化学成分及合金相的重要性.主加元素 Sn 部分取代 Mg₂Si 相中的 Si,生成与 Mg₂Si 结构相同的复合相 Mg₂(Si,Sn),该过

渡相的存在打破了原有 Mg₂Si 相的粗大结构,对 Sb 元素的变质起到桥梁作用,当最外层的 Mg₂(Si,Sn) 复合相被变质后, Mg₂Si 相的次外层暴露出来,周而复始,由外到内完成整个变质过程,至于 Sn 取代 Mg₂Si 相中的多少 Si, Sn 含量对取代率的影响以及 Mg₂(Si,Sn) 复合相其他物理性能,有待以后继续深入研究.

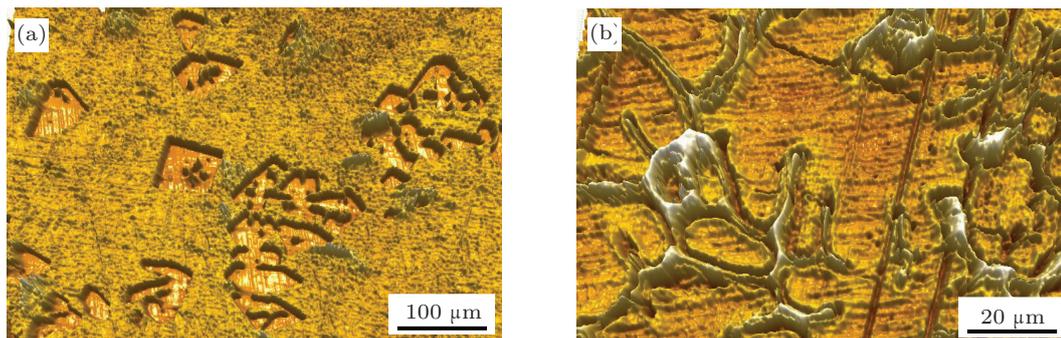


图5 Mg₂Si 与 Mg₂Sn 的 3D 图 (a) Mg₂Si; (b) Mg₂Sn

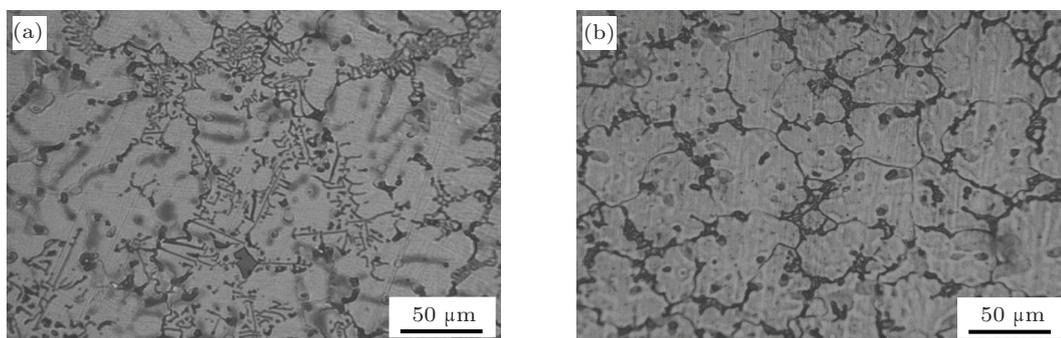


图6 Sb 对 Mg-5Sn-1Si 铸态组织的变质作用 (a) 0% Sb; (b) 0.9% Sb

表2 几种合金相的硬度和弹性模量

Phase	NH/MPa	EM/GPa	HV/Vickers
Mg ₂ Si	6191	88.2	573
Mg ₂ Sn	2002	60.3	185
Mg ₂ (Si,Sn) _B	4341	71.1	402
Mg ₂ (Si,Sn) _C	2508	62.8	232

4 结论

1. 在铸态 Mg-Sn-Si 合金中, Sn 能取代 Mg₂Si 中的部分 Si 生成 Mg₂(Si,Sn) 复合相,该三元相与

Mg₂Si, Mg₂Sn 相的结构相同,属于面心立方结构. Mg₂(Si,Sn) 相的元素含量并不固定,在 Si 富集区形成的 Mg₂(Si,Sn) 相中, Si 元素含量高,在 Si 贫乏区形成的 Mg₂(Si,Sn) 相中, Si 元素含量低.

2. Si 含量较多的 Mg₂(Si,Sn) 相性能与 Mg₂Si 接近, Sn 含量较多的 Mg₂(Si,Sn) 相性能与 Mg₂Sn 接近,实验中 Mg₂(Si,Sn) 相的纳米硬度、弹性模量与维氏硬度等物理性能介于 Mg₂Si 与 Mg₂Sn 之间. 适量 Sb 对 Mg-5Sn-1Si 合金具有强烈变质作用,处理过程中 Mg₂(Si,Sn) 相起到桥梁作用.

- [1] Rainer S F, Joachim G 2012 *Metals* **2** 378
- [2] Hyun K L, Sung W S, Do H K, Ju Y L 2008 *Journal of Alloys and Compounds* **454** 515
- [3] Guo X F, Yang W P, Song P W 2011 *Journal of Materials Engineering* **11** 62 (in Chinese) [郭学锋, 杨文朋, 宋佩维 2005 材料工程 **11** 62]
- [4] Dobrzanski L A, Krol M, Tanski T 2010 *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **43** 613
- [5] Li J Z, Zhang N X, Ding H, Li Y L 2011 *Journal of Plasticity Engineering* **18** 20 (in Chinese) [李继忠, 张念先, 丁桦, 李英龙 2011 塑性工程学报 **18** 20]
- [6] Zhao Z, Luo Q, Fan Z T, Dong X P 2011 *Rare Metal Materials and Engineering* **40** 1594 (in Chinese) [赵忠, 罗强, 樊自田, 董选普 2011 稀有金属材料与工程 **40** 1594]
- [7] Kang D H, Bae G T, Nack J K 2008 *Materials Transactions* **49** 936
- [8] Tang S Q, Zhou J X, Tian C W, Yang Y S 2011 *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China* **21** 1932
- [9] Jiang Q C, Wang H Y, Wang Y, Ma B X, Wang J G 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **392** 130
- [10] Nam K Y, Song D H, Lee C W, Lee S W, Park Y H, Cho K M, Park I M 2006 *Mater. Sci. Forum* **510-511** 238
- [11] Kozlov A, Grobner J, Schmid R 2011 *Journal of Journal of Alloys and Compounds* **509** 3329
- [12] Pan Y C, Liu X F, Yang H 2005 *Materials Characterization* **55** 241
- [13] Zou Z W, Xiong S M 2011 *Rare Metal Materials and Engineering* **40** 1402 (in Chinese) [邹志文, 熊守美 2011 稀有金属材料与工程 **40** 1402]
- [14] Peng L, Chen G, Zhao Y T, Huang K, Shao Y 2011 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **21** 2365
- [15] Du J, Lv X Y, Li W F 2011 *Journal of Materials Engineering* **6** 1 (in Chinese) [杜军, 吕信裕, 李文芳 2011 材料工程 **6** 1]
- [16] Yu Z Q, Xie Q, Xiao Q Q, Zhao K J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6889 (in Chinese) [余志强, 谢泉, 肖清泉, 赵珂杰 2009 物理学报 **58** 6889]
- [17] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜, 宋仁伯, 孙翰英, 杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [18] Yu B H, Liu M L, Chen D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 2 (in Chinese) [余本海, 刘墨林, 陈东 2011 物理学报 **60** 2]
- [19] Pulik J J, Alsha H N, Schw U 2010 *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** 1
- [20] Zhang J X, Guo Y, Guo X F 2013 *China Foundry* **62** 235 (in Chinese) [张建新, 郭宇, 郭学锋 2013 铸造 **62** 235]
- [21] Yang M B, Pan F S, Bai L, Tang L 2007 *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals* **17** 2013 (in Chinese) [杨明波, 潘复生, 白亮, 唐丽, 赵忠 2007 中国有色金属学报 **17** 2013]

Study on microstructure and properties of $Mg_2(Si,Sn)$ compound phase in Mg-Sn-Si magnesium alloy*

Zhang Jian-Xin^{1)2)†} Gao Ai-Hua³⁾ Guo Xue-Feng¹⁾ Ren Lei¹⁾

1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*)

2) (*Institute of Liberal Arts and Law, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*)

3) (*Institute of Mechanical and Power Engineering Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*)

(Received 29 April 2013; revised manuscript received 25 May 2013)

Abstract

Microstructure, characteristic and metamorphism of $Mg_2(Si,Sn)$ compound phase are studied in as-cast Mg-Sn-Si alloy. The results indicate that Sn atom can replace the partial Si of Mg_2Si then form $Mg_2(Si,Sn)$ compound phase, and structure of the ternary compound is the same as Mg_2Si and Mg_2Sn , all belong to face-centered cubic. The element content of $Mg_2(Si,Sn)$ phase is not invariable, the $Mg_2(Si,Sn)$ phase with high Si content is in Si enrichment region, while it with low Si content is in Si poverty region. The property of $Mg_2(Si,Sn)$ phase with high Si content is close to Mg_2Si phase, the property of the phase with high Sn content is close to Mg_2Sn phase. In experiments, the nano-hardness, elastic modulus, vickers hardness and other physical properties of $Mg_2(Si,Sn)$ phase are between Mg_2Si phase and Mg_2Sn phase, in the metamorphism process of Chinese-script-like Mg_2Si phase, $Mg_2(Si,Sn)$ compound phase plays a role as a bridge.

Keywords: Mg-Sn-Si alloy, Mg_2Si , Mg_2Sn , $Mg_2(Si,Sn)$ compound phase

PACS: 81.05.Bx, 81.10.Aj, 81.70.Jb

DOI: 10.7498/aps.62.178101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51271073), the Henan Province Science and Technology Key Program, China (Grant No. 102102210031) and the Metal Material Research and Development Program of Henan Polytechnic University, China (Grant No. 506096).

† Corresponding author. E-mail: edu001@163.com