

The Effect of Sr Addition on the Microstructure of Mg-6Zn-2Al-2Ca Magnesium Alloy*

Keqiang Qiu, Weigang Zhang, Yinglei Ren, Junhua You

School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang
Email: kqniu@yahoo.com.cn

Received: Oct. 2nd, 2011; revised: Nov. 15th, 2011; accepted: Nov. 20th, 2011

Abstract: The effect of Sr addition on microstructure evolution of Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0.5, 1, 2, 3$) alloys was investigated by using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and optical microscope. The results show that the 0.5% Sr addition can restrain the formation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase. The constitutional undercooling increases with Sr addition, which changes the structure from cellular to dendritic. The dendritic structure becomes more refinement with Sr addition. Furthermore non-dendritic structure is formed when Sr content is 3%. However, a paddle Mg₁₇Sr₂ structure was observed when Sr content is 2% and its size increases with Sr. The structure evolution of Mg-6Zn-2Al-2Ca alloy with Sr addition was discussed.

Keywords: Mg-6Zn-2Al-2Ca Alloy; Sr Addition; Microstructure Evolution

Sr 对 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金显微组织的影响*

邱克强, 张伟刚, 任英磊, 尤俊华

沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳
Email: kqniu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2011 年 10 月 2 日; 修回日期: 2011 年 11 月 15 日; 录用日期: 2011 年 11 月 20 日

摘要: 采用扫描电镜、X 射线衍射仪和光学显微镜研究了 Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0, 0.5, 1, 2, 3$)合金随 Sr 的含量变化组织形貌的演化规律。实验结果表明: 0.5%Sr 可以抑制 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的形成; Sr 的加入, 具有增加 Mg-6Zn-2Al-2Ca 液态金属成分过冷的能力, 使胞状组织向树枝状组织发展, 枝晶组织随 Sr 含量的增加而得到细化。当 Sr 含量达到 3%时, 形成非枝晶状组织。当 Sr 含量超过 2%时, 组织中板块状 Mg₁₇Sr₂ 相尺寸明显增大, 对组织的演化规律进行了讨论。

关键词: Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金; Sr 元素; 组织演化

1. 引言

镁合金作为一种最轻的金属结构材料, 具有减震性能好、导热性能优良, 易切削加工、抗电磁干扰和易于回收等特点^[1,2], 已成为汽车、航空结构材料等领域研究热点。目前汽车产品应用的镁合金大多为 Mg-Al 系列合金, 这类合金一般在低于 120°C 下服役,

*基金项目: 沈阳市科技攻关计划(F10-063-2-00), 辽宁省科技攻关计划(2010221005)。

当超过这个温度时, 合金的强度和力学性能都会大幅度下降。虽然近年来通过向 Mg-Al 系合金中加入稀土 (RE)、Ca 和 Si 等元素提高合金的耐热性能并且取得了很好的效果, 但这些合金元素的加入造成了铸造性能恶化和成本的增加限制了这类合金的应用^[3]。因此开发具有良好力学性能的低成本耐热镁合金是目前研究的方向。

高 Zn 镁合金具有低成本和耐热性能好等特点。

Zn 在 Mg 中的固溶度较大, 并随温度的降低而减少, 340°C 时为 6.2%, 150°C 时为 1.7%^[4], 因而 Mg-Zn 合金是一种具有显著沉淀强化效果的合金。然而由于 Mg-Zn 合金组织粗大, 对显微缩孔非常敏感, 因此需要加入其他合金元素来改善合金的组织。研究表明^[5,6]: 加入碱土金属能明显细化合金的微观组织和改善合金的力学性能。对于 Mg-Zn 镁合金而言, Zn 含量为 6% 时强度达到最大值^[7], 且合金中加入 Al 可以提高强度和改善铸造性能, 因此本文以 Mg-6Zn-2Al-2Ca^[8]为基础, 研究碱土金属 Sr 对合金显微组织, 特别是初生 α -Mg 相和其他析出相类型的影响。

2. 试验方法

采用纯镁、纯锌、纯铝和纯锶(纯度均为 99.95%) 配制 Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0, 0.5, 1, 2, 3$) 五种合金。采用石墨质坩埚, 利用多功能电磁感应炉并在氩气的保护下进行熔炼。

金相试样采用 5% 硝酸酒精溶液腐蚀。合金显微组织在 Olympus-BH-22 金相显微镜和 SN-3400 型扫描电镜(SEM)上进行观察。显微组织中的相及成分采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)结合 SEM 的能谱附件(EDS)确定。

3. 实验结果分析与讨论

图 1 和图 2 为铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0, 0.5, 1, 2, 3$) 合金的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 不含 Sr 的 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金是由 α -Mg, $Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$, Al_2Ca , $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Mg_2Ca 相组成。在合金中添加 0.5%、1%、2% 和 3% 的金属 Sr 后(图 2), 合金组织由 α -Mg、 $MgZn_2$ 、 Mg_2Ca 、 Mg_2Sr 、 Al_4Sr 、 $Mg_{17}Sr_2$ 、 Al_2Sr 等合金相组成。加入 Sr 后, 发现没有形成对耐热性能不利的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相。其中, 在含 0.5% Sr 的合金中, 富 Sr 的化合物以体心立方结构的 Al_4Sr 相为主^[9], 没有形成面心立方结构的 $Mg_{17}Sr_2$ 相^[10]。这是由于合金中 Al 元素与 Sr 元素之间的电负性之差(0.5)大于 Mg 和 Al 之间的电负性差值(0.3)^[11], 又由于在晶界附近的 Al_4Sr 相占据了晶界上较多有利于 β 相形核的台阶及其他晶体缺陷, 并且还对 β 相的形核和长大还具有一定的限制作用^[12], 所以在合金中加入 Sr 后, 优先形成化学稳定性更高的 Al-Sr 化合物而抑制 Mg-Al

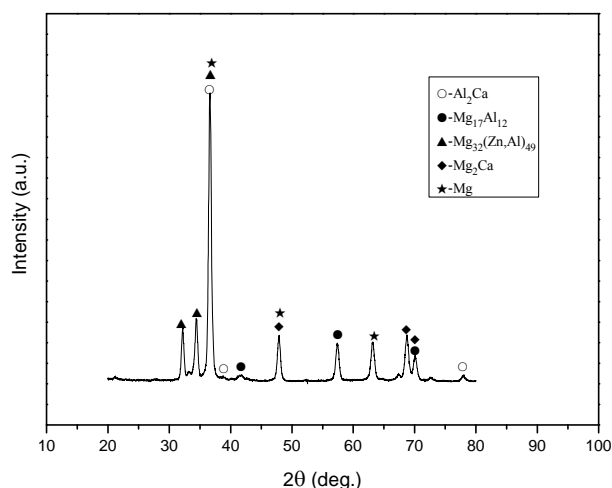


Figure 1. XRD pattern for as-cast Mg-6Zn-2Al-2Ca alloy
图 1. 铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金的 XRD 图谱

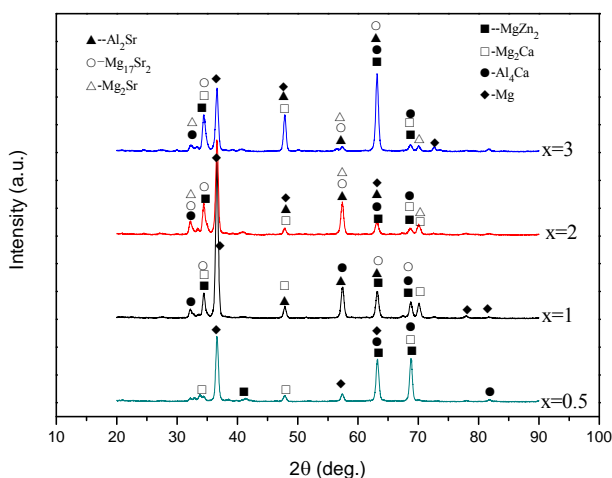


Figure 2. XRD patterns for as-cast Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0.5, 1, 2, 3$) alloys
图 2. 铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca-xSr ($x = 0.5, 1, 2, 3$) 合金的 XRD 图谱

化合物的生成。

Pekgulyuz 等人^[13]认为, 在 Mg-Al-Sr 合金中出现的中间相的类型取决于合金中 Sr 和 Al 含量的质量比。当 Sr 含量与 Al 含量之比低于 0.3 时, 合金的中间相只有 Al_4Sr ; 当 Sr 含量与 Al 含量之比更高时容易形成其他类型的中间化合物。当在合金 Mg-6Zn-2Al-2Ca 中加入 0.5% Sr 时, Sr 与 Al 含量之比为 0.25, 发现在合金组织中只形成了 Al_4Sr 相。当在合金 Mg-6Zn-2Al-2Ca 中加入 1%、2% 和 3% Sr 时, 由于 Sr 含量与 Al 含量之比已经远大于 0.3, 因此在合金中不仅形成了 Al_4Sr , 而且还形成 $Mg_{17}Sr_2$ 和 Mg_2Sr 等化合物, 这与 Pekgulyuz 等人的研究结果是一致

的。对于 Al 和 Sr 以及 Al 和 Ca 而言，由于 Al 和 Sr 之间的电负性差值(0.7)大于 Al 和 Ca 之间的电负性差值(0.6)^[11]，因此在 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金中加入 Sr 之后，经过 XRD 分析可知在合金中没有发现 Al₂Ca 相的形成。

图 3 为 Mg-6Zn-2Al-2Ca 镁合金中加入不同含量的 Sr 元素后对铸态组织中初生相的影响。从图 3 中可以看出，对于不含 Sr 的合金，初生 α -Mg 相不是很发

达(图 3(a))，基本为胞状组织。在加入 0.5%Sr 后(图 3(b))，初生 α -Mg 相由等轴状变成粗大的枝晶状组织。但是，在 Sr 含量由 1%(图 3(c))增加到 2%(图 3(d))时，组织中二次枝晶间距逐渐减小，枝晶主干和二次枝晶均得到细化。当 Sr 含量在 3%(图 3(e))时，树枝晶已经不存在，初生 α -Mg 相变成非枝晶组织。上述实验结果表明，Sr 在该合金中，具有增加液固界面前沿过冷倾向的能力，由不含 Sr 的胞状组织向树枝状组织发展。

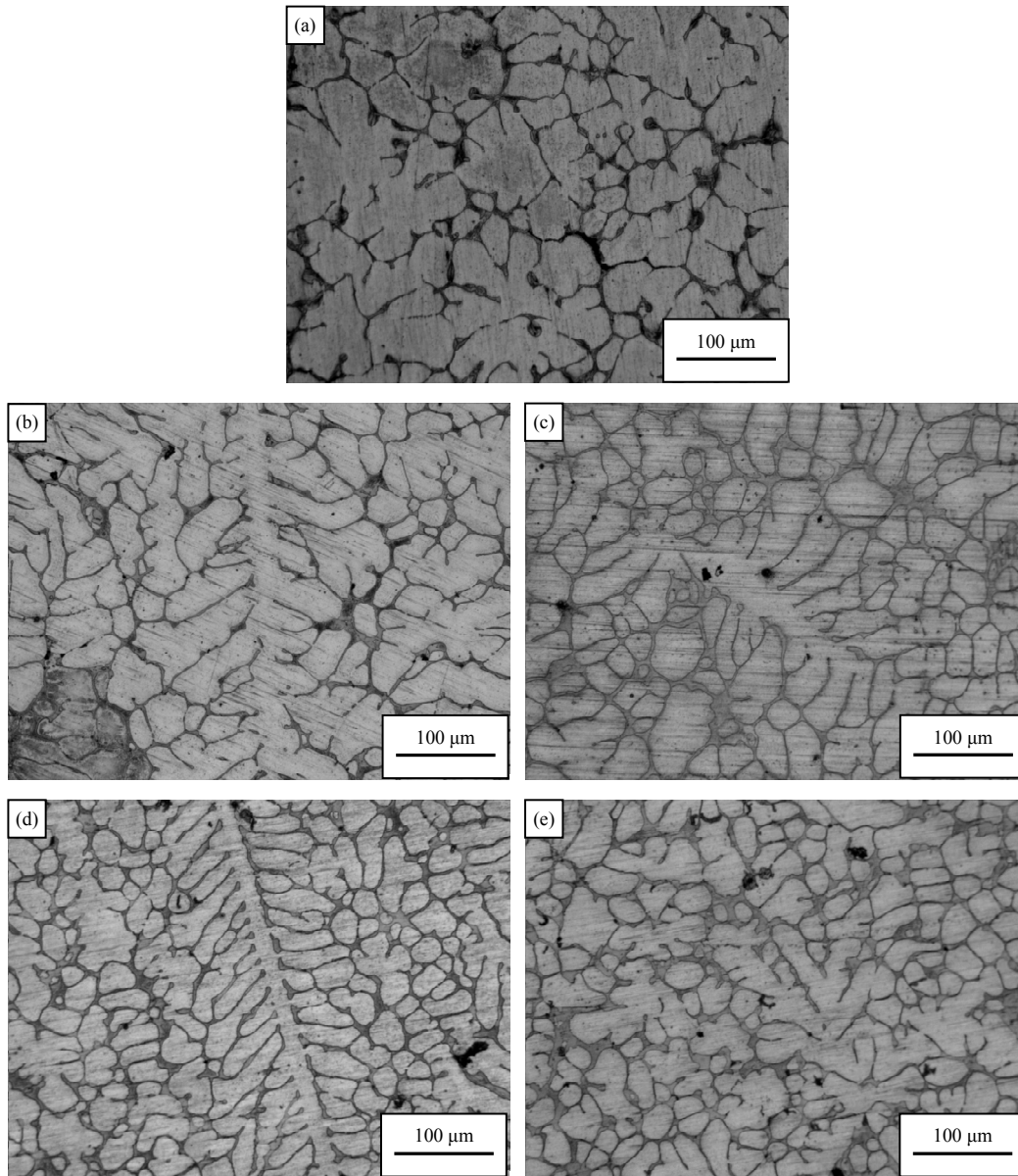


Figure 3. Optical microstructures of (a) Mg-6Zn-2Al-2Ca; (b) Mg-6Zn-2Al-2Ca-0.5Sr; (c) Mg-6Zn-2Al-2Ca-1Sr; (d) Mg-6Zn-2Al-2Ca-2Sr and (e) Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr alloys
 图 3. 铸态 Mg 合金光学显微组织: (a) Mg-6Zn-2Al-2Ca; (b) Mg-6Zn-2Al-2Ca-0.5Sr; (c) Mg-6Zn-2Al-2Ca-1Sr; (d) Mg-6Zn-2Al-2Ca-2Sr 及(e) Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr 合金

由于 Sr 为表面活性元素，在凝固过程中 Sr 被排挤到液/固界面前沿，容易富集于 α -Mg 相的界面上，造成成分过冷，进而增加树枝状组织形成的倾向，达到细化枝晶组织的效果。Lee^[14]等人研究表明，在低 Al 含量的 Mg-Al 合金中，Al 具有作为形核剂的作用。但是随 Sr 含量的增加， Al_4Sr 大量形成使得形核剂作用消失促进枝晶的生长。当 Sr 含量在 3% 时，成分过冷度的增大造成液固界面前沿大量形核，从而使树枝的成长过程遭到破坏，形成非枝晶组织。

图 4 为 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金的扫描电镜图像。通过 XRD(图 1)以及 EDS(表 1)分析可知，基体为 α -Mg 相，网状组织 α -Mg + Mg_2Ca 和 α -Mg + $Mg_{32}(Zn, Al)_{49}$ 等为共晶相组成，基体中白色点状相为 Al_2Ca 相。

图 5(a)为 Mg-6Zn-2Al-2Ca-0.5Sr 合金的扫描电镜图像。从图中可以看出，组织主要是由 α -Mg 基体和层片状的共晶相组成，通过 EDS 和 XRD 分析可知，共晶相为 α -Mg + Mg_2Ca ，同时在基体中还分布有杆状的 Al_4Sr 相以及 $MgZn_2$ 相，如图箭头所示。图 5(b)为 Mg-6Zn-2Al-2Ca-1Sr 合金的扫描电镜图像。经过 XRD

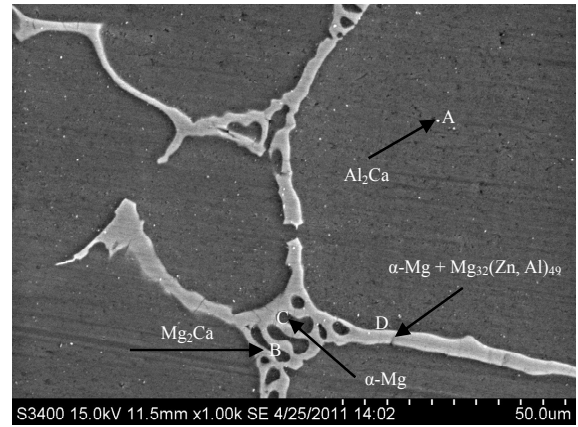


Figure 4. SEM image of as-cast Mg-6Zn-2Al-2Ca alloy
图 4. 铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金扫描电镜图片

Table 1. EDS analysis of as-cast Mg-6Zn-2Al-2Ca alloy
表 1. 铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金 EDS 分析

| Mg-6Zn-2Al-2Ca | Mg (at%) | Zn (at%) | Al (at%) | Ca (at%) |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
| A | 01.30 | 03.05 | 65.07 | 30.58 |
| B | 65.09 | 01.93 | 0.09 | 32.89 |
| C | 100 | 0 | 0 | 0 |
| D | 73.61 | 16.36 | 09.97 | 0.06 |

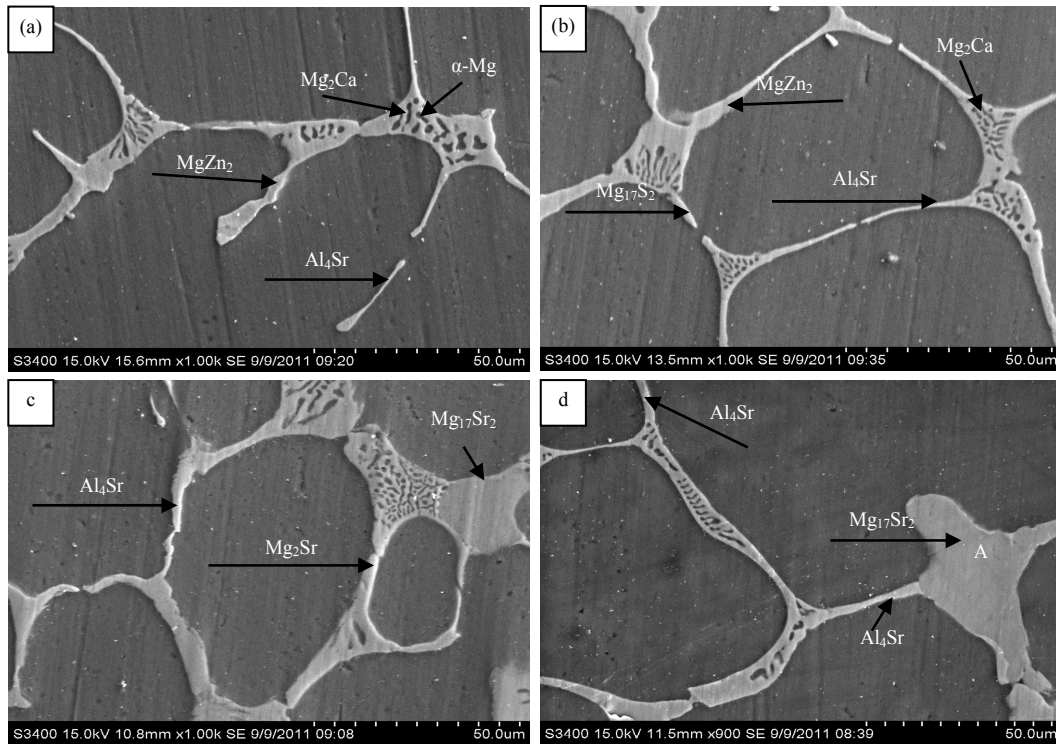


Figure 5. SEM images of as-cast: (a) Mg-6Zn-2Al-2Ca-0.5Sr; (b) Mg-6Zn-2Al-2Ca-1Sr; (c) Mg-6Zn-2Al-2Ca-2Sr and (d) Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr alloys
图 5. 铸态 Mg 合金扫描电镜组织: (a) Mg-6Zn-2Al-2Ca-0.5Sr; (b) Mg-6Zn-2Al-2Ca-1Sr; (c) Mg-6Zn-2Al-2Ca-2Sr 及 (d) Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr 合金

Table 2. EDS analysis of as-cast Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr alloy
表 2. 铸态 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金 EDS 分析

| Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr | Mg (at%) | Zn (at%) | Al (at%) | Ca (at%) | Sr (at%) |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| A | 84.72 | 01.43 | 01.76 | 0 | 12.10 |
| B | 0.53 | 0.72 | 78.05 | 0 | 20.70 |

分析可知合金中除了形成 Al_4Sr 相以及共晶相 $\alpha-Mg + Mg_2Ca$ 外, 还在共晶相附近形成了 $Mg_{17}Sr_2$ 相。进一步增加 Sr 含量, 如图 5(c)所示, 组织中共晶相聚集, 出现 Mg_2Sr 等二元相, 同时, $Mg_{17}Sr_2$ 尺寸较大, 如箭头所示, 经过 EDS 分析可知, 块状 $Mg_{17}Sr_2$ 相含有 Mg、Zn、Sr 和 Al 的原子百分数分别为 81.72%、5.43%、8.10%和 4.76%, 由 Mg-Sr-Zn 三元相图^[15]可知, 该区域以 $Mg_{17}Sr_2$ 相为主, 结合 XRD 可以确定此相为 $(Mg, Zn, Al)_{17}Sr_2$, 即 Mg 中固溶一定的 Zn 和 Al 所形成的化合物。由于 Sr/Al 原子含量比值变化较大, Sr 在共晶相中不仅以 Al-Sr 化合物的形式存在, 还会不同程度地溶解于 Mg 基体中^[16]和与 Mg 形成化合物中。图 5(d)为 Sr 含量达到 3%时 Mg-6Zn-2Al-2Ca-3Sr 合金的扫描电镜图像, 在 A 点(图 5(d))块状 $(Mg, Zn, Al)_{17}Sr_2$ 相长度达到 80 μm , 并在其附近存在 Al_4Sr 相(相的成分确定见表 2)。同时, Sr 的化合物形成数量增多, 但初生相周围共晶相变得狭小。

4. 结论

1) 在 Mg-6Zn-2Al-2Ca 合金中加入 0.5%Sr 后, 可以抑制 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相的形成。

2) Sr 的加入, 具有增加 Mg-6Zn-2Al-2Ca 液态金属成分过冷的能力, 使胞状组织向树枝状组织发展, 枝晶组织随 Sr 含量的增加而得到细化。当 Sr 含量达到 3%时, 形成非枝晶状组织。

3) 当 Sr 含量超过 2%时, 组织中板块状 $Mg_{17}Sr_2$ 相尺寸明显增大。

参考文献 (References)

- [1] O. Mihriban, Pekguleryuz, M. Dierks, et al. Creep resistant magnesium alloys for power-train applications. Proceedings of Annual World MA 2001 Magnesium Conference, 2001, 32(1): 37-45.
- [2] A. Z. Munit, C. Cotler, A. Stem, et al. Mechanical properties and microstructure of gas tungsten arc welded magnesium AZ91D plates. Materials Science and Engineering, 2001, 302(1): 68-73.
- [3] 郭旭涛, 李培杰, 曾大本等. 稀土在耐热镁合金中的应用[J]. 中国稀土学报, 2002, 2: 63-67.
- [4] 周涛, 陈振华, 夏华等. Ca 及其含量对快速凝固 Mg-Zn 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(8): 60-67.
- [5] 李长春, 李全安, 张兴渊等. Ca 在耐热镁合金中的应用[J]. 热加工工艺, 2010, 39(16): 34-36.
- [6] 薛山, 孙扬善, 丁绍松等. Ca 和 Sr 对 AE42 合金蠕变性能的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(2): 261-265.
- [7] L. Y. Wei. The intergranular microstructure of cast Mg-Zn and Mg-Zn-RE alloy. Materials Transactions A, 1995, 26(8): 1947-1953.
- [8] 李淑琼, 严红革, 陈吉华等. Sn 和 Ca 对 ZA62 合金组织稳定性的影响[J]. 材料热处理工艺, 2008, 37(4): 5-9.
- [9] X. G. Liu, X. D. Peng, W. D. Xie, et al. Preparation technologies and applications of strontium-magnesium master alloys. Mater Science Forum, 2005, 31: 488-499.
- [10] J. Bai, Y. S. Sun and S. Xun. Microstructure and tensile behavior of Mg-4Al based magnesium alloys with Alkaline-earth elements Sr and Ca additions. Materials Science and Engineering A, 2006, 419: 181.
- [11] 周晓莉. 无机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [12] 白星, 胡文俊, 张立强等. Sr 对 AZ91 镁合金组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1596-1601.
- [13] X. Q. Zeng, Y. X. Wang, W. J. Ding, et al. Effect of strontium on the microstructure, mechanical properties and fracture behavior of AZ31 magnesium alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(4): 1333-1341.
- [14] Y. C. Lee, A. K. Dahle and D. H. Stjohn. The role of solute in grain refinement of magnesium. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(11): 2895-2906.
- [15] 冒国兵, 刘琪. Sr 对 AZ91 镁合金铸态组织和力学性能的影响[J]. 铸造, 2010, 59(6): 614-617.
- [16] M. Aljarrah, U. Aghaulor, M. Medraj, et al. Thermodynamic assessment of the Mg-Zn-Sr system. ScienceDirect on Site, 2007, 15(1): 93-97.