

文章编号: 1004-0609(2004)02-0233-05

自生 Mg_2Si 颗粒增强 Al 基复合材料的组织细化^①

李赤枫, 王 俊, 李 克, 疏 达, 孙宝德

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 研究了 Sr 以及 Ce-Sr 复合添加剂对 Al/ Mg_2Si /Si 自生复合材料凝固组织的影响规律。当 Ce、Sr 的加入量分别为 1.0% 和 0.7% (质量分数) 时, Mg_2Si 增强体以细小短棒状形态出现, 其平均粒径为 12 μm , 这比未经细化处理的 Mg_2Si 增强体的平均粒径降低 52%。同时, 单位面积 Mg_2Si 晶粒平均数量为未经细化处理时的 4~6 倍。单独加入 Sr 时, 复合材料的组织细化则不如 Ce-Sr 复合处理时的稳定。对相关机制的研究表明, 上述细化元素对 Mg、Si 原子在合金熔体中扩散的不同程度的抑制是微观组织得以细化的根本原因。

关键词: Al 基复合材料; 自生复合材料; Mg_2Si ; 组织细化

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Microstructure refinement of in-situ Mg_2Si /Al composites

LI Chi-feng, WANG Jun, LI Ke, SHU Da, SUN Bao-de

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The effect of Sr and Ce-Sr refiners on the microstructure of as-cast Al/ Mg_2Si /Si in-situ composite was investigated. When the addition contents of element Ce and Sr are 1.0% and 0.7% (mass fraction) respectively, Mg_2Si reinforcements exist in short rod-like shape, and the average size of Mg_2Si reinforcements can be reduced to 12 μm , which is 48% of that without refiners. Moreover, the average number per unit area of Mg_2Si reinforcements can increase by 4~6 times compared with the untreated one. The microstructure refinement effect of composites by Sr addition is less stable than that by Ce-Sr addition. Based on the mechanism analyses, it is concluded that the suppression of the diffusion of Mg and Si element by refiners contributes highly to the microstructure refinement.

Key words: Al-base composites; in-situ composites; Mg_2Si ; microstructure refinement

在自生 Mg_2Si /Al 复合材料体系中, 适当过量的 Si 能够改善材料的显微组织和力学性能。当 Si 在 Mg_2Si /Al 体系中的含量过量至 5% (质量分数) 时, 复合材料组织中能产生更多数量的球状 α (Al) 晶粒, 组织的细化程度和均匀程度都超过 Mg_2Si /Al 伪二元合金, 从而改善复合材料的力学性能。因此, 以过共晶 Al- Mg_2Si -Si 合金为代表的自生 Mg_2Si 颗粒增强 Al 基复合材料, 正日益受到重视^[1~4]。但在此复合材料的组织中, Mg_2Si 树枝晶生长趋势随着冷却速度的增加而急剧增大, 导致自生 Mg_2Si 增

强体的粒径较大, 平均在 25 μm 以上, 影响了该复合材料力学性能的进一步提高。

目前, 实际应用于 Al- Mg_2Si -Si 体系的细化措施, 包括复合盐 (NaCl+ NaF+ KCl)^[1], 磷细化剂 (NaCl+ NaF+ P)^[2] 以及 Ti+ P 细化剂^[3], 都不能显著抑制 Mg_2Si 增强体的树枝晶生长倾向, 细化效果不显著。因此, 开发新的组织细化方法, 进一步促进自生颗粒的细化和均匀分布, 对自生 Mg_2Si 颗粒增强 Al 基复合材料的应用具有重要意义。

本文中作者以过共晶 Al- Mg_2Si -Si 合金为对象,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50101005); 国家“863”计划资助项目 (2002AA336072)

收稿日期: 2003-06-10; 修订日期: 2003-08-27

作者简介: 李赤枫 (1978-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 王 俊, 副教授; E-mail: junwang@sjtu.edu.cn

采用金属 Sr 以及 Ce-Sr 复合添加剂处理合金熔体,并在不同冷速条件下比较上述处理方式对 Mg_2Si 增强体尺寸和形态的影响规律。

1 实验

以工业纯 Al、工业纯 Mg 及多晶 Si 为原料,在电阻炉加热的石墨坩埚中熔配 Al-15% Mg_2Si -5% Si (质量分数) 过共晶合金。熔配合金时用少量 $Mg-Cl_2/MgO$ 系覆盖剂覆盖熔体,以减少 Mg 元素的烧损。合金熔配温度为 770 °C,熔体于 730~750 °C 用 C_2Cl_6 进行精炼处理,静置 10~15 min 后浇注成锭待用。

采用上述过共晶合金作为实验材料,经 750~780 °C 重熔后,以 Al-Sr 及 Al-Ce 中间合金的形式,分别加入不同含量的金属 Sr 或 Ce-Sr 复合添加剂,保温 15~30 min 后,浇注金属楔模,同时利用 K 型热电偶及多路数据采集系统测量楔模不同高度(5 mm, 20 mm, 40 mm 和 55 mm) 合金的温度曲线,冷却速度以增强体析出区(595~650 °C) 平均冷却速度表示。主要实验工艺参数如表 1 所示。

表 1 主要实验工艺参数

Table 1 Main processing parameters in experiment

Sample No.	$w(Sr)/\%$	$w(Ce)/\%$	Cooling rate/ ($^{\circ}C \cdot s^{-1}$)
S0000	0	0	3.7~31.2
S0500	0.5	0	3.7~31.2
S0700	0.7	0	3.7~31.2
S1000	1.0	0	3.7~31.2
S0701	0.7	0.1	3.7~31.2
S0704	0.7	0.4	3.7~31.2
S0707	0.7	0.7	3.7~31.2
S0710	0.7	1.0	3.7~31.2

从楔形铸件对应温度测量点(图 1 中 A~D) 处取样,经过粗磨及抛光后,用 Keller 浸蚀剂捺试待观察表面 2~5 s,最后利用 LECO-IA32 图像分析系统对试样显微组织进行定量分析。对于多角形或短棒状颗粒,取平均边长表示其尺寸;树枝晶则以一次枝晶臂的长度表示其尺寸。

2 实验结果

在不同的细化处理工艺参数下,增强体平均粒径和体积分数的变化如表 2 所示。从中可以发现,

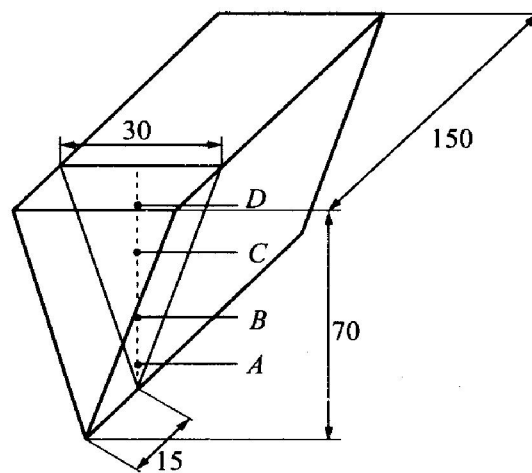


图 1 实验用楔模装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of wedge shape casting mold in experiment

表 2 不同工艺条件下 Al- Mg_2Si -Si 合金的微观组织特征

Table 2 Microstructure characteristics of alloys with different processing parameters

Sample No.	Cooling rate/ ($^{\circ}C \cdot s^{-1}$)	Average size of particles/ μm	Volume fraction of particles/ $\%$
S0000	3.7~5.3	51.9	12.7
	9.8~11.4	49.2	13.1
	20.6~22.5	33.1	14.6
	28.1~31.2	27.0	14.7
S0500	3.7~5.3	59.7	10.6
	9.8~11.4	53.5	10.7
	20.6~22.5	36.0	11.0
	28.1~31.2	30.0	11.5
S0700	3.7~5.3	63.3	15.7
	9.8~11.4	52.7	15.9
	20.6~22.5	49.2	15.8
	28.1~31.2	23.7*	10.2
S1000	3.7~5.3	54.3	13.4
	9.8~11.4	47.7	13.0
	20.6~22.5	42.5	14.9
	28.1~31.2	20.1*	10.7
S0700	3.7~5.3	59.4	16.0
	9.8~11.4	54.3	15.9
	20.6~22.5	48.0	12.0
	28.1~31.2	29.7	11.4
S0704	3.7~5.3	63.9	12.2
	9.8~11.4	58.4	13.3
	20.6~22.5	52.0	10.8
	28.1~31.2	21.7*	8.6
S0707	3.7~5.3	60.6	14.9
	9.8~11.4	47.3	12.7
	20.6~22.5	26.6*	10.2
	28.1~31.2	15.2*	8.0
S0710	3.7~5.3	37.4*	15.2
	9.8~11.4	21.0*	14.0
	20.6~22.5	13.2	12.3
	28.1~31.2	12.4	12.5

* Weighted average size of reinforcements

当冷却速度比较低时, 经细化处理后的增强体体积分数比未经细化处理的高; 当冷却速度比较高时, 经细化处理后的增强体体积分数则比未经细化处理的低。同时, 当增强体体积分数急剧降低时, 增强颗粒的平均粒径也显著降低。

未经细化处理的 Al-15% Mg_2Si -5% Si 过共晶合金的典型凝固组织如图 2 所示, 其中黑色的是 Mg_2Si 增强体, 白色的为 $\alpha(Al)$, 灰色的是共晶组织。 Mg_2Si 增强体以发达的树枝晶形态出现(如图 2 (a) 所示), 在实验测量的冷却速度范围内, 冷速的提高难以进一步降低 Mg_2Si 增强体的尺寸至 25 μm 以下, 如表 2 中 S0000 样品所示。

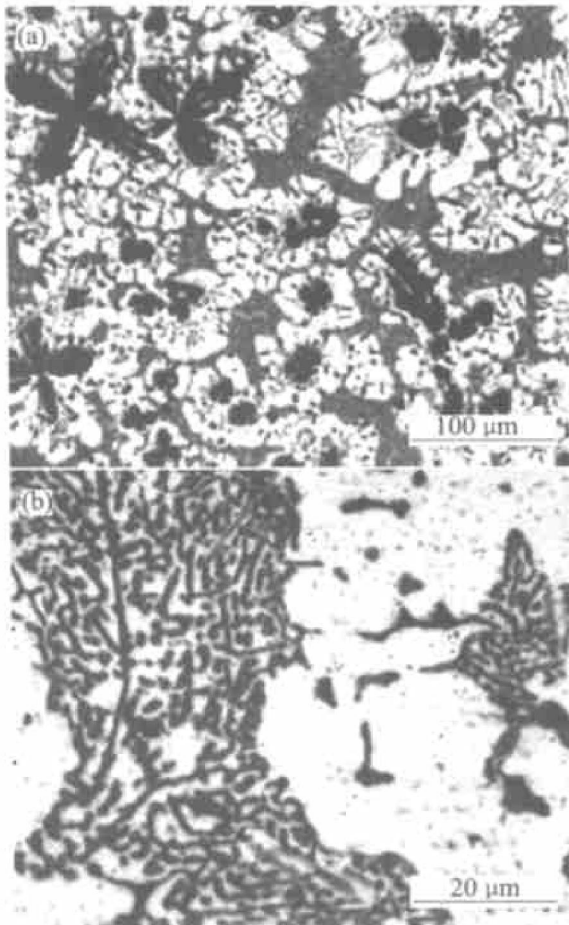


图 2 Al-15% Mg_2Si -5% Si 合金的增强体 (a) 及共晶组织 (b) 形貌

Fig. 2 Morphologies of reinforcements (a) and eutectics (b) of Al-15% Mg_2Si -5% Si alloy (Cooling rate of 28.1~31.2 $^{\circ}C/s$)

经过 Sr 处理合金的典型凝固组织如图 3 所示。 Mg_2Si 的树枝晶生长被抑制, 同时合金组织中还出现一定数量的细小短棒状 Mg_2Si 增强体, 增强体的加权平均粒径为 20 μm 。但此时合金中仍有相当数量的大尺寸 Mg_2Si 增强体, 并且随着冷却速度的降低, 细小短棒状 Mg_2Si 颗粒迅速消失, Mg_2Si 增强

体的平均粒径也急速增大, 如表 1 中 S0500、S0700、S1000 样品所示, 这表明 Sr 对 Al- Mg_2Si -Si 过共晶合金的细化效果不稳定。

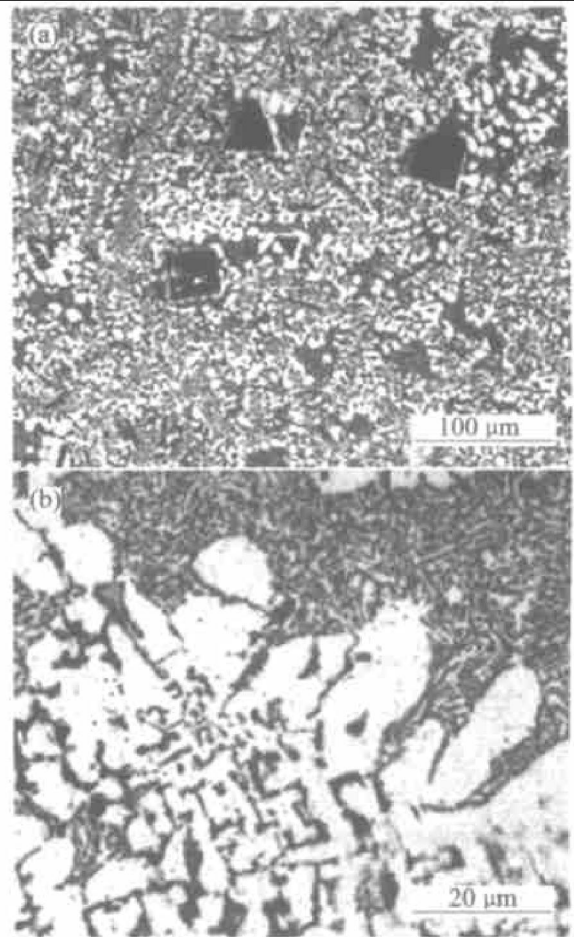


图 3 Al-15% Mg_2Si -5% Si 合金加 Sr 处理后的增强体 (a) 及共晶组织 (b) 形貌

Fig. 3 Morphologies of reinforcements (a) and eutectics (b) of Al-15% Mg_2Si -5% Si alloy with Sr addition ($w(Sr) = 1.0\%$, cooling rate of 28.1~31.2 $^{\circ}C/s$)

采用 Ce-Sr 复合添加剂处理后, 合金的典型凝固组织如图 4 所示。 Mg_2Si 增强体在形态和尺寸两方面都出现了明显的变化。在形态方面, Mg_2Si 树枝晶的生长被完全抑制, 增强体基本以短棒状形式出现; 在尺寸方面, 合金中仅出现细小的短棒状增强颗粒, 其平均粒径为 12 μm , 这比未经细化处理的 Mg_2Si 增强体的平均粒径降低了 52%, 如表 1 中 S0701、S0704、S0707、S0710 样品所示。同时, 增强体的细化效果受冷却速度的影响减弱, 当合金的冷却速度降低至 20.6~22.5 $^{\circ}C/s$ 时, Mg_2Si 增强体的平均粒径为 13 μm , 表明 Ce-Sr 复合添加剂的细化效果比单独加 Sr 的显著。

不同工艺条件除影响增强体外, 对合金的共晶组织也产生了一定程度的影响。未经细化处理、加

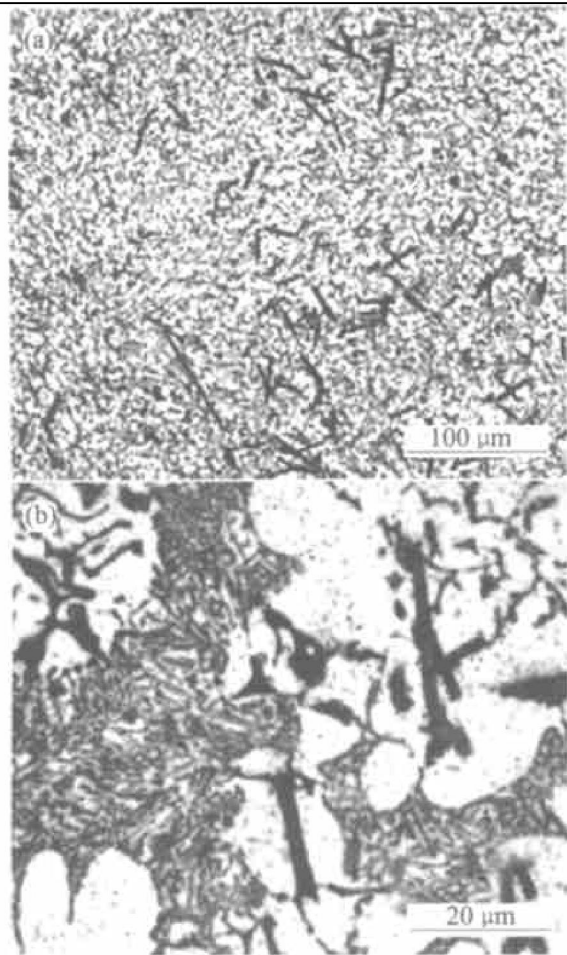


图 4 Al-15% Mg₂Si-5% Si 合金加 Ce-Sr 处理后的增强体 (a) 及共晶组织 (b) 形貌

Fig. 4 Morphologies of reinforcements (a) and eutectic (b) of Al-15% Mg₂Si-5% Si alloy with Ce-Sr addition

($w(\text{Ce}) = 1.0\%$, $w(\text{Sr}) = 0.7\%$, cooling rate of 28.1~31.2 °C/s)

Sr 处理以及经 Ce-Sr 复合添加剂处理的合金共晶组织典型形貌分别如图 2(b)、3(b) 和 4(b) 所示。细化处理前后, 共晶组织呈现由长针片状结构向颗粒状结构发展的趋势, 加 Sr 处理与加 Ce-Sr 复合添加剂处理对这种变化趋势的影响不大。值得一提的是, 冷却速度对这种变化的影响程度不显著, 这方面的研究有待进一步深入。

3 分析与讨论

实验用合金含 9.5% Mg 和 10.5% Si (质量分数), 成分位于 Al-Mg-Si 三元平衡相图的 Mg₂Si 角^[5, 6]。计算表明, 在合金的平衡凝固组织中, 初生 Mg₂Si、(Al+Mg₂Si+Si) 三元共晶组织及 (Al+Mg₂Si) 二元共晶组织的质量分数分别为 6.6%,

32.6% 和 60.8%。考虑到增强体与合金基体的密度差异 (分别为 1.88 g/cm³ 与 2.65 g/cm³^[7]), 因此增强颗粒的理论体积分数为 9%。

在含 5% 过量 Si 的 Mg₂Si/Al 复合材料的实际凝固过程中, 由于分离共晶以及外加冷却场等因素的影响, 增强颗粒的体积分数会偏离计算值。在未进行细化处理时, Mg₂Si 颗粒的体积分数大于其理论体积分数, 平均为 13.8%, 这可能是由于 (Al+Mg₂Si) 二元共晶组织产生分离共晶而造成的。Si 在合金熔体中含量的增加会减弱 Mg、Si 原子在熔体中的扩散能力, 降低形成 Mg₂Si 的趋势^[3]。在这种条件下, 二元共晶中的 Mg₂Si 将首先依附于初生 Mg₂Si 生长, 并存在于共生 α(Al) 晶粒的包围之中, 最终获得的 Mg₂Si 增强体应由初生 Mg₂Si 及部分共生 Mg₂Si 组成, 从而造成了增强颗粒的实际体积分数高于其理论计算值。

有关过共晶 Al-Si 合金的研究表明, Sr 对提高熔体中 α(Al) 相的化学位有显著作用, 能极大增强 α(Al) 的形核及生长能力^[8]; RE 则能够降低初生增强颗粒相的形核温度和共晶温度^[9]。由此可以推断, 当 Sr 或 Ce-Sr 加入过共晶 Al-Mg₂Si-Si 合金熔体中时, Mg、Si 原子的扩散被进一步抑制, α(Al) 将优先于初生 Mg₂Si 晶粒在熔体中形成。随着 α(Al) 在合金熔体中逐渐形成, 一方面 Mg、Si 原子的扩散被添加元素抑制, 另一方面 Mg、Si 原子在剩余熔体中浓度的增加又增大了 Mg₂Si 的形成能力。当冷却速度比较慢时, Mg、Si 原子有足够的时间通过因初生 Mg₂Si 形核产生的溶质贫瘠区, 这时剩余熔体中溶质浓度的增加是控制增强颗粒体积分数的主要因素, 最终增强体的体积分数将超过未进行细化处理合金的。当冷却速度比较大时, Mg、Si 原子扩散能力的减弱成为控制增强颗粒体积分数的主要因素, 增强体体积分数必然低于细化处理之前合金的。当冷却速度很大时, 初生 Mg₂Si 晶核的自由生长也可能被抑制, 甚至可能造成增强体体积分数低于理论计算值, 如表 2 所示。

增强体尺寸的减小是初生 Mg₂Si 晶核生长被抑制的结果, 并且由于 Mg₂Si 只能在更低的温度形成, 因此合金熔体会同时产生更多数量的初生 Mg₂Si 晶核。Mg₂Si 增强体形态的变化也正是初生 Mg₂Si 晶核生长被抑制的表现^[5]。Ce-Sr 复合添加剂的加入能够很好地抑制 Mg、Si 原子的扩散, 从而抑制增强体树枝晶生长的趋势。当合金冷却速度较慢时, 剩余熔体中溶质仍有比较大的扩散能力,

增强体将长成比较粗大的多角形颗粒, 而当合金冷却速度很大时, 溶质的扩散能力进一步降低, 最终形成细小的短棒状增强体。

为了能够综合表征不同处理工艺对增强颗粒的细化效果, 引入单位面积 Mg₂Si 平均晶粒数量 $N^{[10]}$, N 越大则表明细化工艺的效果越好。 N 由下式计算:

$$N = \varphi_p / d^2 \tag{1}$$

式中 φ_p 表示增强颗粒的平均体积分数; d 表示增强颗粒加权平均粒径。

在各种工艺条件下, 单位面积的 Mg₂Si 平均晶粒数量 N 随冷却速度的变化如表 3 所示。从表 3 可以看出, 当 Ce-Sr 复合添加剂的加入量达到 $w(\text{Ce}) = 1.0\%$, $w(\text{Sr}) = 0.7\%$ 时, 单位面积 Mg₂Si 晶粒平均数量 N 显著增加。

表 3 不同工艺条件下单位面积 Mg₂Si 平均晶粒数量 N 的变化($10^{-3} \mu\text{m}^{-2}$)

Table 3 Average number of Mg₂Si particles per unit area with different processing parameters($10^{-3} \mu\text{m}^{-2}$)

Sample No.	Cooling rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	3.7~ 5.3	9.8~ 11.4	20.6~ 22.5	28.1~ 31.2
S0000	4.7	5.4	13.3	20.2
S0500	3.0	3.7	8.5	12.8
S0700	3.9	5.7	6.5	18.2
S1000	4.5	5.7	8.2	26.5
S0701	4.5	5.4	5.2	12.9
S0704	3.0	3.9	4.0	18.3
S0707	4.1	5.7	14.4	34.6
S0710	10.9	31.7	70.6	81.3

已有的研究^[3]表明, 随着 Si 在 Mg₂Si/Al 体系中含量的增加, 部分(Al+ Mg₂Si) 二元共晶会转变成(Al+ Mg₂Si+ Si) 三元共晶, 三元共晶的长径比小于二元共晶的。但对 Al-15% Mg₂Si-5% Si 合金凝固组织的观察表明, 共晶 Mg₂Si 仍然呈针片状特征(如图 2(b)), 表明 5% 的过量硅对该合金中共晶组织的变质效果不显著。经过 Sr 或 Ce-Sr 细化处理后, 针片状 Mg₂Si 向颗粒状发展, 共晶组织更加均匀(如图 3(b) 和 4(b) 所示), 说明 Sr 及 Ce-Sr 都能有效细化 Al-15% Mg₂Si-5% Si 合金的共晶结构, 其原因是细化元素对合金熔体物理化学性质的改变。细化元素在接近共晶成分的熔体中富集使共生 $\alpha(\text{Al})$ 具有更大的化学位, 一旦共晶 Mg₂Si 开始形核并生长时, 共生 $\alpha(\text{Al})$ 便迅速包围共晶 Mg₂Si 相, 抑制其生长, 最终形成颗粒状共晶组织。在实验所采用的冷却速度范围内, 冷却速度的变化对共生 $\alpha(\text{Al})$ 封锁 Mg₂Si 相生长的能力基本上没有影

响, 因而细化效果无变化。

REFERENCES

[1] 李 克. 高频交变磁场对金属熔体中非金属夹杂颗粒的分离作用及其应用的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2002.

LI Ke. Study on electromagnetic separation of non-metallic inclusions from melt by using high frequency magnetic field and its application[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2002.

[2] ZHANG Jian, WANG Yur-qin, YANG Bing, et al. Effects of Si content on the microstructure and tensile strength of an in situ Al/Mg₂Si composite[J]. J Mater Res, 1999, 14(1): 68 - 74.

[3] 张 健, 王玉庆, 杨 滨, 等. 原位内生 Al/Mg₂Si/Si 复合材料铸态组织研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16 (4): 30 - 33.

ZHANG Jian, WANG Yur-qin, YANG Bing, et al. Study on the microstructure of an as-cast Al/Mg₂Si/Si in-situ composite [J]. Acta Material Composite Sinica, 1999, 16(4): 30 - 33.

[4] ZHANG Jian, WANG Yur-qin, YANG Bing, et al. Microstructural refinement in Al/Mg₂Si in-situ composites [J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18: 783 - 784.

[5] LI S P, ZHAO S X, PAN M X, et al. Eutectic reaction and microstructural characteristics of Al(Li)-Mg₂Si alloys [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 1569 - 1575.

[6] Feufel H, G 9 decke T, Lukas H L, et al. Investigation of Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations[J]. J Alloys Compounds, 1997, 247: 31 - 42.

[7] Mondolfo L F. Aluminum Alloy: Structure and Properties[M]. London: Butterworth & Co (Publishers), Ltd, 1976.

[8] 姚书芳, 毛卫民, 赵爱民, 等. 铸造铝硅合金细化处理的研究进展[J]. 铸造, 2000, 49(9): 512 - 515.

YAO Shu-fang, MAO Wei-ming, ZHAO Ai-min, et al. The development of refining and modification of cast Al-Si alloy[J]. Foundry, 2000, 49(9): 512 - 515.

[9] Chang J, Moon I, Choi C. Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals[J]. J Mater Sci, 1998, 33: 5015 - 5023.

[10] Kyffin W J, Rainforth W M, Jones H. Effect of phosphorus additions on the spacing between primary silicon particles in a Bridgman solidified hypereutectic Al-Si alloy[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 2667 - 2672.

(编辑 杨 兵)