

## 铸态 Mg-Sn-Si-Sr 合金的显微组织与力学性能

邱克强, 郝 帅, 尤俊华, 任英磊

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

**摘 要:** 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和光学显微镜(OM)分别研究 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr(x=1, 2)和 Mg-5Sn-ySi-2Sr(y=1, 2)合金的相组成和显微组织, 采用力学性能试验机测定合金的拉伸性能。结果表明: Mg-Sn-Si-Sr 系合金组织由  $\alpha$ -Mg、MgSnSr、Mg<sub>2</sub>Sn、Mg<sub>2</sub>Si 相所组成。Mg<sub>2</sub>Si 相含量随 Si 元素的增加而增加, 加入 Sr 元素会促进 MgSnSr 相的形成, 抑制相界上 Mg<sub>2</sub>Sn 相的析出。Sn 和 Sr 均能够细化 Mg<sub>2</sub>Si 相。当 Sr 含量由 0.5%提高到 2%(质量分数)后 Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Sn 相均能得到显著细化, 从而显著提高合金的抗拉强度与屈服强度。

**关键词:** Mg-Sn-Si-Sr 合金; 显微组织; Si 影响; Sr 影响; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

## Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Si-Sr alloys

QIU Ke-qiang, HAO Shuai, YOU Jun-hua, REN Ying-lei

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** The phase constituent and microstructure of as-cast Mg-5Sn-xSi-0.5Sr (x=1, 2) and Mg-5Sn-ySi-2Sr (y=1, 2) alloys were analyzed by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM), respectively. The mechanical tester was employed to obtain the tensile properties of the alloys. The results show that MgSnSr, Mg<sub>2</sub>Sn and Mg<sub>2</sub>Si phases are precipitated on the  $\alpha$ -Mg phase boundary or in the phase for as-cast Mg-Sn-Si-Sr series alloys. The volume fractions of Mg<sub>2</sub>Si phase increase with the Si element increasing. The addition of Sr element can promote the formation of MgSnSr phase and inhibit the precipitation of Mg<sub>2</sub>Sn phase on the phase boundary. While the Mg<sub>2</sub>Si phase can be refined through adding Sn and Sr elements. Furthermore, when the Sr content increases from 0.5% to 2% (mass fraction), both the Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Sn phases are refined significantly. Therefore, the tensile and yield strengths of the alloys are obviously enhanced.

**Key words:** Mg-Sn-Si-Sr alloys; microstructure; Si effect; Sr effect; mechanical properties

镁合金是目前最轻的金属结构材料,具有密度低、比强度和比刚度高,加工性能好、可回收等优点,是汽车、航空航天等领域重点研发的轻质材料<sup>[1-2]</sup>。但镁合金的高温性能差,限制其在耐热部件上的应用。研究表明: Si 和 Sn 是提高镁合金耐热性有益的合金化元素<sup>[3-4]</sup>,它们与 Mg 所形成的 Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Sn 相都具有较高的熔点和硬度,不仅可以作为镁合金中的强化相,而且能提高合金的耐热性。因此,通过 Sn 和

Si 的联合作用,希望能获得耐热性能更好的镁合金。本文作者以具有较好综合力学性能的 Mg-5%Sn 合金<sup>[5]</sup>为基础,考察 Si 含量的变化对组织和力学性能的影响。但是镁合金加入 Si 所形成的 Mg<sub>2</sub>Si 相一般为粗大的汉字状和树枝状形态<sup>[6-7]</sup>,对合金的力学性能具有不利的影响,因此必须改变 Mg<sub>2</sub>Si 相的形貌。加入稀土元素(Y、Nd、Ce 等)能够细化 Mg<sub>2</sub>Si 相<sup>[8-10]</sup>,但是稀土元素价格昂贵,使所研发的镁合金不具有市场竞争

能力。加入碱土元素(Sr、Ca)同样可以细化  $Mg_2Si$  相<sup>[11-14]</sup>, 但在 Mg-5%Sn 合金中加入超过 1%Ca 后, 不仅使合金的热裂倾向增加<sup>[15]</sup>, 而且在基体中析出粗大的  $CaMgSn$  相<sup>[16]</sup>, 降低合金的力学性能, 因此, 本文作者选用 Sr 作为改变  $Mg_2Si$  形貌的合金化元素。已有实验结果表明, Sr 的加入也能使铸态 Mg-5%Sn 合金的组织细化和力学性能有所提高<sup>[17]</sup>, 因此, 通过在 Mg-5%Sn 合金中同时引入 Si 和 Sr, 达到形成高熔点强化相  $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $MgSnSr$  和细化  $Mg_2Si$  相的目的。

### 1 实验

采用纯度为 99.9%(质量分数)的 Mg、Sn 金属, 以及 Mg-30%Si、Mg-30%Sr 中间合金, 按质量分数配制 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr(x=1, 2)和 Mg-5Sn-ySi-2Sr(y=1, 2)合金。采用井式坩埚电阻炉进行熔炼, 熔炼过程中通入  $N_2$  和  $SF_6$  的混合气体进行熔体保护。将镁锭和 Mg-30%Si 中间合金加热至 700 °C 完全熔化后, 加入金属 Sn 和 Mg-30%Sr 中间合金, 并将温度调到 680 °C 保温 20 min, 然后进行人工搅拌, 静置 10 min 后将液态金属浇铸到直径为 120 mm 的铸铁模中。

采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对合金物相进行分析。金相试样采用乙酸乙二醇(1 mL 硝酸+19 mL 乙酸+60 mL 乙二醇+20 mL 蒸馏水)溶液腐蚀, 并在 Zeiss Observer A1M 显微镜上进行金相观察。采用 S-3400N 型扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)进行组织、断口形貌和成分分析。使用 WDW-100 型电子万能试验机进行拉伸实验。拉伸样品尺寸如图 1 所示, 其标距段长度为 10 mm, 样品厚度为 2 mm, 每个成分至少测试 3 个样品。

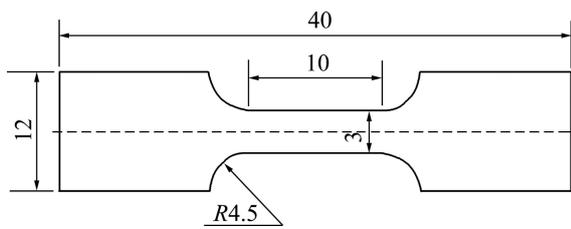


图 1 拉伸试样尺寸  
Fig. 1 Dimension of tensile test specimen (mm)

### 2 结果与分析

图 2 所示为 Mg-5Sn-1Si-0.5Sr 和 Mg-5Sn-2Si-0.5Sr

合金的 XRD 谱。图 2 中表明这两种合金含有  $\alpha$ -Mg、 $MgSnSr$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Mg_2Si$  相。可以看出, Sr 的加入可以形成  $MgSnSr$  相。图 3 所示为 Mg-5Sn-1Si-2Sr 合金和 Mg-5Sn-2Si-2Sr 合金的 XRD 谱。这两种合金同样含有  $\alpha$ -Mg、 $MgSnSr$ 、 $Mg_2Sn$  和  $Mg_2Si$  相。从衍射峰强度的大小可以初步判定,  $Mg_2Sn$  和  $Mg_2Si$  相有所减少, 而  $MgSnSr$  相有所增加。

图 4 所示为 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr 合金的光学组织, 通过固定 Sr 含量为 0.5%变化 Si 含量, 考察合金组织的变化。在 Si 含量为 1%时(图 4(a)), 在相界上形成由块状和条状所组成的断续网状组织, 同时在基体内观察到细小的颗粒和条状组织。在 Si 含量为 2%时(图 4(b)), 仅在相界上观察到较大的颗粒组织。图 4(c)和 (d)为 Mg-5Sn-ySi-2Sr 合金的组织形貌, 与图 4(a)和(b)相比, 当 Sr 的含量增加到 2%时, 组织中块状和条状相明显减少, 同时观察到大量细小针状和颗粒状第二

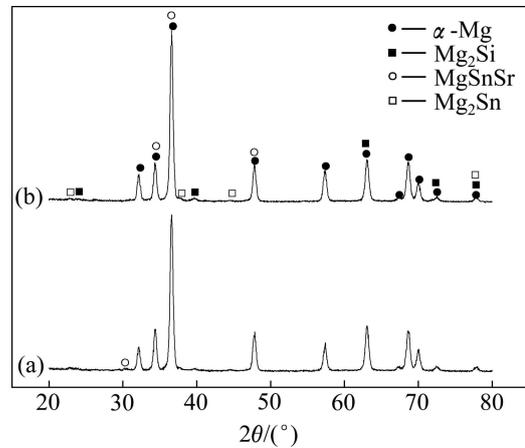


图 2 铸态 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr(x=1, 2)合金 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of as-cast Mg-5Sn-xSi-0.5Sr (x=1, 2) alloys: (a) Mg-5Sn-1Si-0.5Sr; (b) Mg-5Sn-2Si-0.5Sr

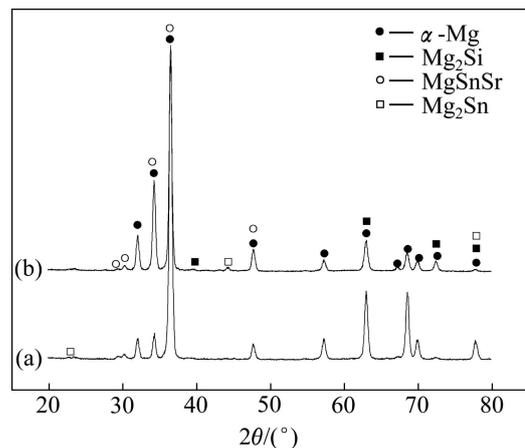


图 3 铸态 Mg-5Sn-ySi-2Sr(y=1, 2)合金的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of as-cast Mg-5Sn-ySi-2Sr (y=1, 2) alloys: (a) Mg-5Sn-1Si-2Sr; (b) Mg-5Sn-2Si-2Sr

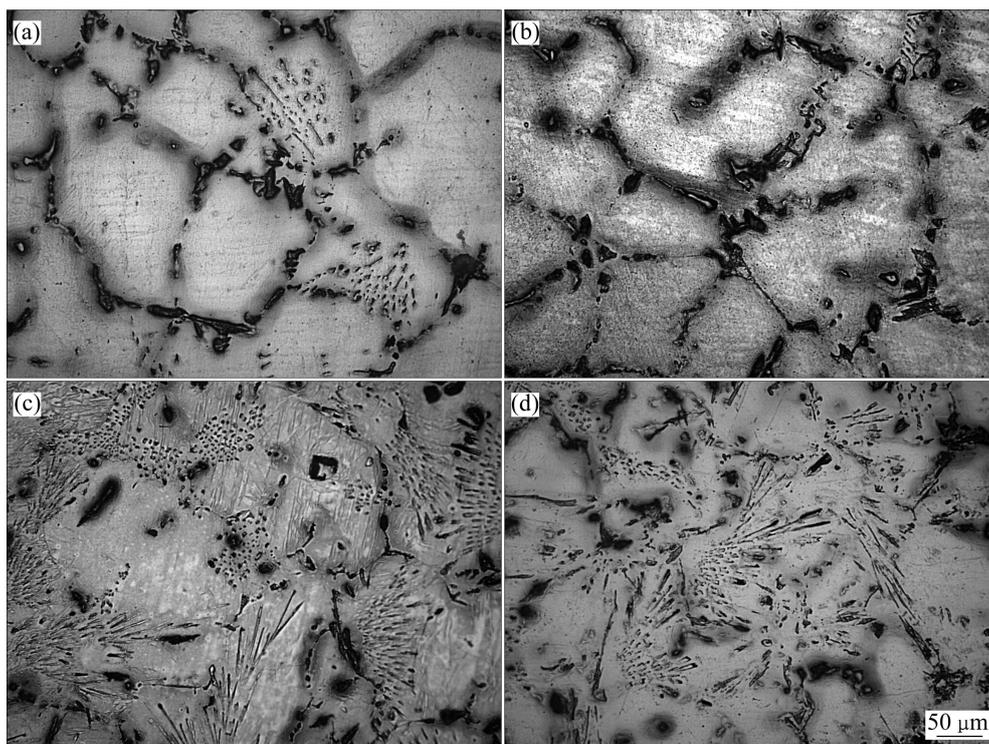


图4 铸态 Mg-Sn-Si-Sr 合金光学组织

Fig. 4 Optical microstructures of as-cast Mg-Sn-Si-Sr alloys: (a) Mg-5Sn-1Si-0.5Sr; (b) Mg-5Sn-2Si-0.5Sr; (c) Mg-5Sn-1Si-2Sr; (d) Mg-5Sn-2Si-2Sr

相从基体析出。可见, 增加 Sr 的含量会抑制晶界上块状组织的析出, 促进细小针状和颗粒状组织的形成。Si 含量从 1% 增加到 2% 造成两方面的变化, 一是细小颗粒状析出相向条状发展, 二是析出相有增加的趋势。

为了进一步说明析出相的特点, 图 5 所示为 Mg-Sn-Si-Sr 系列合金的 SEM 像。图 5(a) 和 (b) 所示为 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr 合金的显微组织, 经过 EDS (表 1) 和 XRD (图 2) 分析可知,  $\alpha$ -Mg 相内细小的颗粒状组织为 MgSnSr 相, Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Sn 相以条状和块状的形貌断续在  $\alpha$ -Mg 相界上析出, 在 1%Si 合金中, 其中比较大的粗块状组织以 Mg<sub>2</sub>Sn 相为主, 相对细小的长条状组织以 Mg<sub>2</sub>Si 为主。当 Si 含量从 1% 增加到 2% 时, Mg<sub>2</sub>Si 相含量有所增加, Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Sn 尺寸相当, MgSnSr 相析出的量较少, 只在部分区域观察到。图 5(c) 和 (d) 所示为 Mg-5Sn-ySi-2Sr 合金的显微组织。经过 EDS (表 1) 和 XRD (图 3) 分析可知, 组织中大量点状和细条状相为 MgSnSr 相, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Mg<sub>2</sub>Si 相以块状和条状在相界上析出, 与 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr 合金相比, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Mg<sub>2</sub>Si 相的尺寸都显著减小。

由 Mg-Si 和 Mg-Sn 二元相图可知, Si 在镁中的固溶度极低, 凝固过程中大部分 Si 与 Mg 反应, 并以 Mg<sub>2</sub>Si 形式析出。在 Mg-Sn 二元相图富 Mg 侧的共晶

转变温度 561.2 °C 处, Sn 在镁中的最大固溶度为 14.85%, 但在室温下几乎为 0, Sn 在镁中的固溶度随温度下降而快速减少, 会促进 Mg<sub>2</sub>Sn 相析出。由 Mg-Sr 和 Sn-Sr 二元相图可知, 室温下 Sr 在 Mg 和 Sn 中几乎不固溶, 所以 Sr 必然以某一化合物的形式析出。根据表 1 分析结果可知, 所析出的 MgSnSr 相的成分在一定范围内波动。同时, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Mg<sub>2</sub>Si 相中分别含有一定量的 Si 和 Sn 元素, 这说明第二相形貌的改变与合金或相的成分改变有关。

上述实验结果表明, 加入 Si 会形成 Mg<sub>2</sub>Si 相, 且其数量随 Si 含量的增加而增加, 并使 MgSnSr 相由细小颗粒向条状线发展。在铸态组织中, 没有发现粗大的汉字状 Mg<sub>2</sub>Si 相。这是由于大量 Sn 元素的存在, 能使汉字状的 Mg<sub>2</sub>Si 相变为多角形块状组织<sup>[18]</sup>。因此, 在含有 0.5%Sr 的合金中, 细化 Mg<sub>2</sub>Si 相主要来自于元素 Sn 的作用。对于含 1%Si 的合金, 由于 Mg<sub>2</sub>Sn 的包晶凝固过程<sup>[19]</sup>, 抑制了共晶 Mg<sub>2</sub>Si 的生长。而对 2%Si 的合金, Sn 对初生 Mg<sub>2</sub>Si 的细化作用表现在, 低熔点的 Sn 原子通过界面溶质再分配吸附在 Mg<sub>2</sub>Si 相的生长前沿, 抑制初生 Mg<sub>2</sub>Si 的生长。当 Sr 含量由 0.5% 增加到 2% 后, MgSnSr 相的含量显著增加, MgSnSr 消耗一些 Sn 元素, 因此, 组织中 Mg<sub>2</sub>Sn 相的含量明显减少并细化。同时, Mg<sub>2</sub>Si 相得到细化, 这与前面



表2 铸态 Mg-Sn-Si-Sr 室温下的力学性能

Table 2 Mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Si-Sr alloys at room temperature

Alloy	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Strain/%
Mg-5Sn-1Si-0.5Sr	122	77	3.7
Mg-5Sn-2Si-0.5Sr	128	83	3.5
Mg-5Sn-1Si-2Sr	139	92	4.4
Mg-5Sn-2Si-2Sr	147	110	5.0

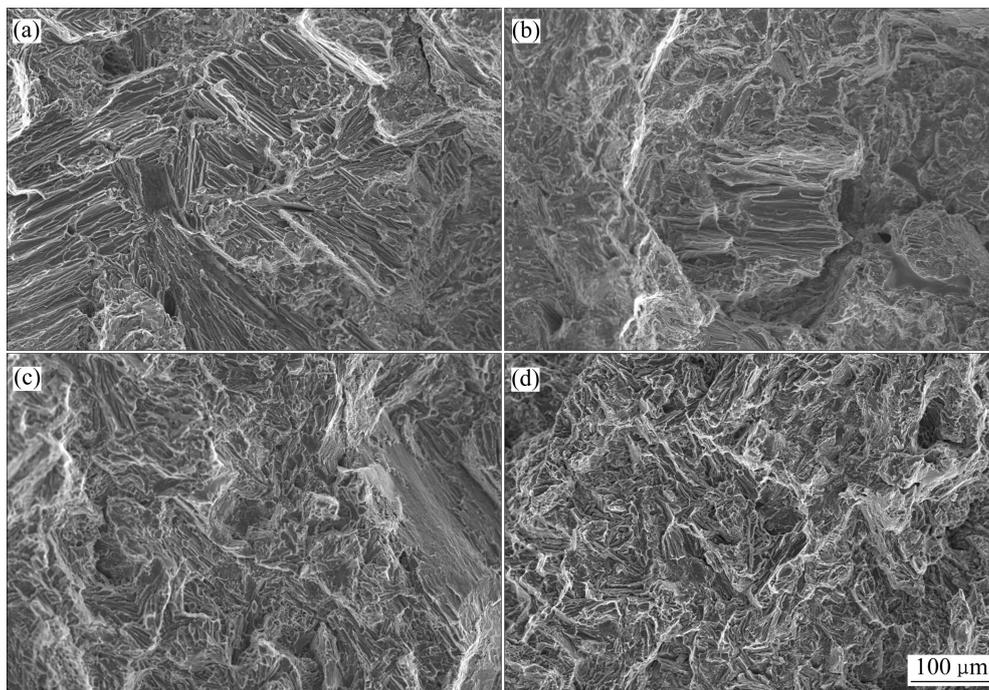


图6 铸态 Mg-Sn-Si-Sr 合金拉伸试样断口形貌

Fig. 6 Morphologies of tensile fracture surfaces for as-cast Mg-Sn-Si-Sr alloys: (a) Mg-5Sn-1Si-0.5Sr; (b) Mg-5Sn-2Si-0.5Sr; (c) Mg-5Sn-1Si-2Sr; (d) Mg-5Sn-2Si-2Sr

0.5%合金 Mg-5Sn-1Si-0.5Sr 和 Mg-5Sn-2Si-0.5Sr 的断口形貌, 主要由解理台阶形成的河流花样和解理面所组成, 为解理断裂特征, 合金的抗拉强度和塑性较低。图 6(c)所示为 Mg-5Sn-1Si-2Sr 合金断口形貌, 由解理面和韧窝组成的混合断口形貌, 局部区域也观察到一些撕裂脊, 合金抗拉强度和塑性有所提高。图 6(d)所示为 Mg-5Sn-2Si-2Sr 合金断口形貌, 观察到大量的撕裂脊, 解理面显著减小, 并伴随有一定数量的韧窝出现, 为混合断口形貌, 显示合金有较好的抗拉强度和一定的塑性。

### 3 结论

1) 在 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr(x=1, 2) 合金中, 块状与

条状  $Mg_2Sn$ 、 $Mg_2Si$  相分布在  $\alpha$ -Mg 相界上。在 Si 含量为 1%时,  $Mg_2Sn$  相尺寸较  $Mg_2Si$  大, 并在  $\alpha$ -Mg 相内出现少量块状  $MgSnSr$  相; 在 Si 含量为 2%时, 块状  $Mg_2Si$  相数量增多, 尺寸与  $Mg_2Sn$  相相当, 没有发现粗大的  $Mg_2Si$  相。

2) 与 Mg-5Sn-xSi-0.5Sr(x=1, 2) 合金相比, 在 Mg-5Sn-ySi-2Sr(y=1, 2)合金中, 分布在  $\alpha$ -Mg 相界上的  $Mg_2Sn$  和  $Mg_2Si$  相显著细化, 分布在  $\alpha$ -Mg 基体内的  $MgSnSr$  相数量增多, 并随 Si 含量的增加  $MgSnSr$  形貌由细小粒状向细小条状发展。

3) 当 Si 和 Sr 含量分别由 1%提高到 2%和由 0.5%提高到 2%时, 铸态 Mg-Sn-Si-Sr 合金的室温抗拉强度、屈服强度和伸长率均有提高。在相同 Si 含量的条件下, 提高 Sr 的含量, 能更为显著地提高合金的力学性能。

## REFERENCES

- [1] YANG M B, PAN F S. Effects of Y addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Ca (wt.%) magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 525(1/2): 112-120.
- [2] KIM B H, PARK K C, PARK Y H, PARK I M. Microstructure and creep properties of Mg-4Al-2Sn-1(Ca, Sr) alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(7): 1184-1191.
- [3] KANG D H, PARK S S, KIM N J. Development of creep resistant die cast Mg-Sn-Al-Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 413/414: 555-560.
- [4] 艾延龄, 罗承萍, 刘江文, 黄雁飞. 含 Ca, Si 镁合金的铸态组织及其形成机制[J]. *金属学报*, 2005, 41(1): 49-54.  
AI Yan-ling, LUO Cheng-ping, LIU Jiang-wen, HUANG Yan-fei. As-cast microstructure and its formation mechanism in Mg-based alloys containing Ca and Si[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(1): 49-54.
- [5] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, WEI S H, NIU G. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of as-cast Mg-(1-10)%Sn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 440(1/2): 122-126.
- [6] LI X L, CHEN Y B, WANG X, MA G R. Effect of cooling rates on as-cast microstructures of Mg-9Al-xSi ( $x=1, 3$ ) alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(s2): 393-396.
- [7] 吴华懂, 杜军, 豆琦, 李伟. 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.  
WU Hua-dong, DU Jun, DOU Qi, LI Wei. Effects of strontium on modification of primary Mg<sub>2</sub>Si phase in hypereutectic Mg-Si alloy[J]. *Foundry*, 2011, 60(4): 368-371.
- [8] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, MA B X, WANG J G. Modification of Mg<sub>2</sub>Si in Mg-Si alloys with yttrium[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 392(1/2): 130-135.
- [9] 黄晓峰, 王渠东, 曾小勤, 朱燕萍, 卢晨, 丁文江. 钕对 Mg-5Al-1Si 高温蠕变及组织性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(3): 361-364.  
HUANG Xiao-feng, WANG Qu-dong, ZENG Xiao-qin, ZHU Yan-ping, LU Chen, DING Wen-jiang. Effect of neodymium on microstructure and high temperature creep properties of Mg-5Al-1Si magnesium alloy[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004, 22(3): 361-364.
- [10] 张忠明, 徐春杰, 郭学锋, 贾树卓. Ce、Y、Sb 对 Mg-9Al-6Si 合金中 Mg<sub>2</sub>Si 相形貌的影响[J]. *铸造技术*, 2009, 30(9): 1157-1160.  
ZHANG Zhong-ming, XU Chun-jie, GUO Xue-feng, JIA Shu-zhuo. Effect of modification by cerium, yttrium and antimony on Mg<sub>2</sub>Si phase in Mg-9Al-6Si alloy[J]. *Foundry Technology*, 2009, 30(9): 1157-1160.
- [11] SRINIVASAN A, PILLAI U T S, SWAMINATHAN J, DAS S K, PAI B C. Observations of microstructural refinement in Mg-Al-Si alloys containing strontium[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(18): 6087-6089.
- [12] NAM K Y, SONG D H, LEE C W, LEE S W, PARK Y H, CHO K M, PARK I M. Modification of Mg<sub>2</sub>Si morphology in as-cast Mg-Al-Si alloys with strontium and antimony[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 510/511: 238-241.
- [13] DU J, IWAI K, LI W F, PENG J H. Effects of alternating current imposition and alkaline earth elements on modification of primary Mg<sub>2</sub>Si crystals in hypereutectic Mg-Si alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(5): 1051-1056.
- [14] 陈晓, 付高升, 钱匡武. Ca 对原位自生 Mg<sub>2</sub>Si/ZM5 复合材料组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(3): 410-414.  
CEHN Xiao, FU Gao-sheng, QIAN Kuang-wu. Influence of Ca addition on microstructure and mechanical properties of in-situ Mg<sub>2</sub>Si/ZM5 magnesium matrix composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(3): 410-414.
- [15] CAO G, KOU S. Hot tearing of ternary Mg-Al-Ca castings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37: 3647-3663.
- [16] YANG Ming-bao, CHENG Liang, PAN Fu-sheng. Effects of calcium addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-5Zn-5Sn alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 769-775.
- [17] LIU H M, CHEN Y G, ZHAO H F, WEI S H, GAO W. Effect of strontium on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5wt.%Sn alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(2): 345-350.
- [18] 肖柳. 新型 Mg-Si-Sn 合金的等温热处理组织演变[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008: 24-37.  
XIAO Liu. The microstructure evolution of new Mg-Si-Sn alloys during isothermal heat treatment[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008: 24-37.
- [19] JUNG I H, KANG D H, PARK W J, Kim N J, AHN S H. Thermodynamic modeling of the Mg-Si-Sn system[J]. *Calphad*, 2007, 31(2): 192-200.
- [20] 李世成, 陈云贵, 肖素芬, 唐永柏, 王卿, 赵源华, 丁武城. 铸态 Mg-5Sn-(0-3)Sr 合金的组织与性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2011, 31(4): 369-372.  
LI Shi-cheng, CHEN Yun-gui, XIAO Su-fen, TANG Yong-bai, WANG Qing, ZHAO Yuan-hua, DING Wu-cheng. Effects of different Sr addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5Sn alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2011, 31(4): 369-372.
- [21] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 2895-2906.
- [22] 潘复生, 杨明波. 含锶镁合金组织和性能的最新研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2382-2393.  
PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo. Research status on microstructure and mechanical properties of magnesium alloys containing strontium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2382-2393.