

Sr对碳质孕育Mg-3%Al合金熔体中Fe致晶核毒化与衰退的抑制作用

李乘波, 温澄, 杜军, 李文芳

(华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘要: 利用碳和Sr对Mg-3%Al(质量分数)合金进行复合孕育处理, 引入杂质Fe并调整孕育保温时间, 研究杂质Fe对孕育细化效果和晶核结构特性的影响。结果表明: 碳和Sr复合孕育可有效细化Mg-3%Al合金, 杂质Fe添加及添加顺序对孕育效果影响较小, 长时间保温后晶粒尺寸略有增大。延长保温时间至80 min, 晶粒尺寸最大从560 μm一直稳定在100~130 μm之间, 其细化率保持稳定, 变化幅度不大。Sr存在可有效抑制Fe对碳质孕育细化效果的粗化和加速孕育衰退的不利影响。晶核结构观测表明孕育合金中主要存在Al₄C₃颗粒和Al-Fe相表面包覆Al₄C₃相的双相颗粒, 两者均可以作为α-Mg晶粒的有效形核核心。Sr易于朝颗粒表面偏聚和富集, 从而降低颗粒表面能和相间的界面能, 促进双相结构颗粒的生成, 并可抑制晶核组分和结构变化, 提高晶核结构稳定性, 从而有效抑制晶核毒化和孕育衰退。

关键词: Mg-Al合金; 碳质孕育; 晶粒细化; 孕育衰退

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0216-09

对金属熔体孕育处理以实现铸态组织细化是铸造生产中最为常见的工艺手段。晶核毒化与孕育衰退是金属熔体孕育处理中普遍存在的现象, 如利用Si-Fe合金处理铸铁熔体^[1, 2], Al合金中的Sr变质或Al-Ti-B细化等均存在此现象^[3, 4]。其原因在于因沉降而导致有效孕育晶核数目降低, 或孕育晶核与熔体内其他元素发生化学反应, 导致晶核的结构、成分等发生改变等。作为最轻且应用最为广泛的金属结构材料, Mg-Al系合金尚无通用有效的晶粒细化剂及其细化技术。其根本原因在于Mg熔体活性大, 孕育晶核易被毒化而失去形核能力, 并发生显著的孕育衰退。

Mg-Al系合金众多的铸造细化技术中, 碳质孕育技术受到的关注较为广泛, 研究主要集中在碳质剂的选择与孕育工艺, 细化机理及其晶核影响因素等方面^[5-7]。对其细化机理, 普遍认为是熔体内原位反应生成Al₄C₃作为异质形核核心^[8]。长期以来, 抗衰老性被认为是碳质孕育的优点之一, 然而Chen等在MgCO₃和SiC孕育细化Mg-Al合金中发现产生明显的孕育衰退现象^[9, 10]。在作者所在团队的研究中发现, 因Fe与碳质晶核作用生成了Al-C-Fe相而造成晶粒的粗化, 产生晶核“毒化”^[11, 12]。进一步的研究发现Fe是否“毒化”碳质晶核与Fe引入熔体的顺序有关, 晶核“毒化”

效应主要发生在充分碳质孕育后再引入Fe元素的情况下^[13], 而且杂质Fe还显著加速碳质孕育衰退^[14]。

Fe是镁合金中无法有效避免的杂质元素, 尽管其含量较低(<0.05%, 质量分数), 然而其对镁合金晶粒细化的效果影响很大。针对碳质晶核“毒化”效应, 作者发现若熔体中存在少量Ca、Sr等碱土金属^[15, 16], 晶粒细化效果不受Fe元素的影响, 存在“免毒化”效应。然而, 这种“免毒化”效应是否具有长效性尚未深入开展研究, “免毒化”晶核的生成与结构演变尚未明确。基于此, 本实验研究熔体中含少量Sr(0.2%)的情况下, Fe对Mg-3%Al碳质孕育细化效果和晶核结构随保温时间的变化规律。以期碳质孕育法在工业中的应用及新型长效的孕育剂的研发提供一定的理论依据。

1 实验

以高纯Mg(99.98%)和高纯Al(99.99%)为原材料配制Mg-3%Al合金, 利用高纯MgO坩埚在电阻内进行熔炼, 熔化温度为760℃。合金熔化后加入Mg-10%Sr中间合金进行Sr合金化, Sr含量控制为0.2%Sr, 即熔炼获得Mg-3%Al-0.2%Sr合金熔体, 总质量控制在400g左右。熔炼全程采用98vol% N₂和2vol% SF₆混合气体进行保护。将Mg粉、Al粉和石

收稿日期: 2019-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(51574127)

作者简介: 李乘波, 男, 1987年生, 博士生, 华南理工大学材料与工程学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-87113597, E-mail: messilcb@126.com

墨粉按 5:4:1 比例均匀混合并压制成圆柱块体作为碳质孕育剂。将其投入熔体进行搅拌以引入石墨实现碳质孕育,石墨加入量控制为熔体质量的 0.2%。因碳和 Sr 可以起到协同细化作用^[16,17],本研究将其称为碳和 Sr 复合孕育处理。杂质 Fe 的加入量分别控制 0.0%、0.02% 和 0.05%,采用 Al-15%Fe 中间合金引入,分为碳质孕育前添加和碳质孕育后添加 2 种方式。具体如下。

工艺 1: 首先熔炼获得含 Fe 的 Mg-3%Al-0.2%Sr 熔体,然后加入石墨孕育剂进行碳质孕育并保温。

工艺 2: 首先熔炼获得 Mg-3%Al-0.2%Sr 熔体,并经充分碳质孕育处理(加入石墨孕育剂后保温 20 min)再引入杂质 Fe。

2 种工艺的区别主要在于碳质孕育和 Fe 合金化的交互顺序,其中前者是对含 Fe 的熔体进行碳质孕育处理,而后者是对熔体进行充分碳质孕育处理后再加入 Fe。设定碳质孕育后的保温时间并依次浇铸试样,以确保同一工艺熔炼样品的成分一致。孕育保温时间均设置为 20~80 min。熔体浇注到 500 °C 预热的钢制模具中($\Phi 20\text{ mm}\times\Phi 22\text{ mm}\times 30\text{ mm}$),每次浇铸前均用 MgO 陶瓷棒进行搅拌,凝固冷却后即可得到样品。将得到的铸态样品沿距底面 15 mm 处切开,为便于充分显示晶界,取部分样品在 420 °C 下保温 8 h 后空冷处理,随后经研磨抛光后利用苦味酸乙醇溶液腐蚀,并进行金相观察和晶粒度测量。铸态样品经研磨抛光后利用 2 vol% HNO₃ 乙醇溶液腐蚀后,采用电子探针(EPMA-1600 型)背散射模式(BSE)下对含碳晶核特征进行观测。

2 实验结果

2.1 晶粒细化效果

图 1 所示为不同 Fe 含量的 Mg-3%Al-xFe($x=0, 0.02\%, 0.05\%$)合金的金相组织。从图 1a 可以看出不含

Fe 的 Mg-3%Al 合金晶粒粗大,平均晶粒尺寸约为 560 μm 。添加微量的 Fe(0.02%)后,合金的晶粒尺寸减小到(520 \pm 26) μm 。当 Fe 添加量为 0.05%时,合金的晶粒尺寸达到(390 \pm 12) μm 。微量 Fe 对 Mg-3%Al 合金晶粒有一定细化作用。该结果与王春健^[18]、J. Du^[19]等前期研究结果相符。图 2 为按工艺 1 复合孕育处理不同含 Fe 量(0%、0.02%和 0.05%)的 Mg-3%Al 合金经保温 30 和 80 min 时的晶粒组织。对于不含 Fe 的合金,经复合孕育保温 30 和 80 min 后其晶粒细小(图 2a 和 2d),可以看出复合孕育可显著细化晶粒,其尺寸分别为(112 \pm 3)和(122 \pm 2) μm 。图 2b 和 2e 分别为含 0.02%Fe 的 Mg-3%Al 合金碳质孕育 30 和 80 min 的晶粒组织。与未处理的合金相比(图 1b)相比,经复合孕育并保温 30 和 80 min 后,合金的晶粒尺寸由(520 \pm 26) μm 减小至(107 \pm 5)和(104 \pm 3) μm ,晶粒细化效果显著,且未出现孕育衰退现象。将 Fe 的添加量增加至 0.05%,仍然得到相似的结果,如图 2c 和 2f,晶粒尺寸分别为(124 \pm 5)和(132 \pm 4) μm 。

观测并测试不同保温时间下样品的晶粒尺寸,得到保温时间对不同含 Fe 量的 Mg-3%Al 合金晶粒尺度的影响,如图 3 所示。在碳质孕育 5 min 后,晶粒尺寸迅速减小,碳质孕育 30 min 时晶粒尺寸达到最小,此后晶粒尺寸基本保持不变,表现出良好的抗孕育衰退性。与文献[14]中发现 Fe 显著加速孕育衰退不同的是, Sr 元素的存在能有效避免孕育衰退现象发生,晶粒尺寸仅略微增大。此外,从结果也可以看出晶粒尺寸随着 Fe 含量的增加而增大。

孕育后的晶粒尺寸采用 δ 来描述其变化率, δ 的定义如下:

$$\delta = d_{\text{初始}} - d_{\text{孕良}} / d_{\text{初始}} \quad (1)$$

经复合孕育保温 30 min 后,Fe 含量为 0.02% 和 0.05% 晶粒尺寸的变化率分别为 80.78% 和 77.72%,保温时间延长至 50 min 时,其晶粒尺寸的变化率分别为

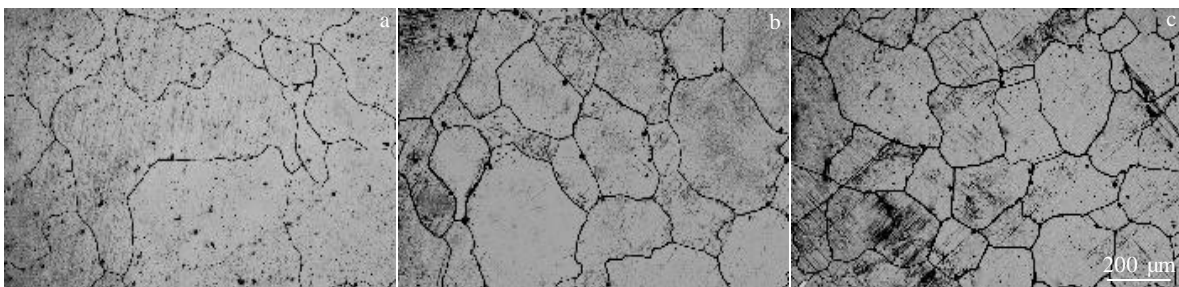


图 1 未孕育处理含不同 Fe 含量的 Mg-3%Al-xFe 合金的晶粒组织

Fig.1 Grain morphologies of the Mg-3%Al alloy containing different Fe addition contents without inoculant: (a) 0%, (b) 0.02%, and (c) 0.05%

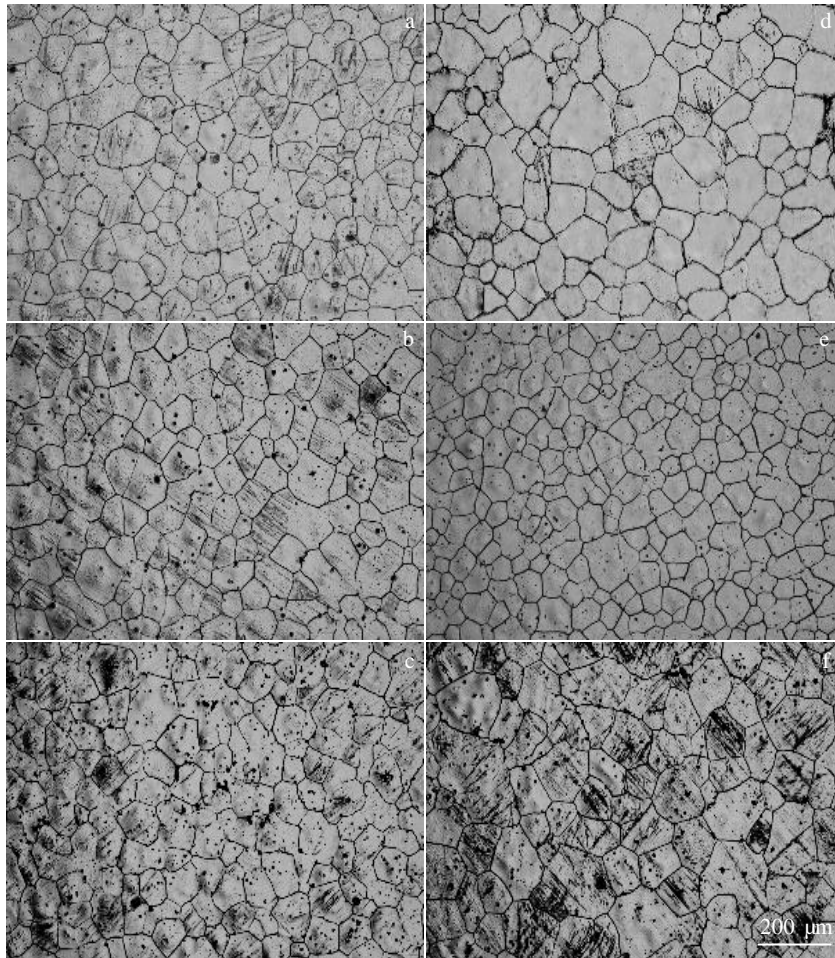


图 2 碳和 Sr 复合孕育不同含 Fe 量的 Mg-3%Al 合金的晶粒组织

Fig.2 Grain morphologies of the Mg-3%Al alloy containing different Fe addition contents refined by carbon inoculation combining with Sr addition for different holding time: (a~c) Mg-3%Al-x(x=0, 0.02%, 0.05%) with the holding time of 30 min; (d~f) Mg-3%Al-x(x=0, 0.02%, 0.05%) with the holding time of 80 min

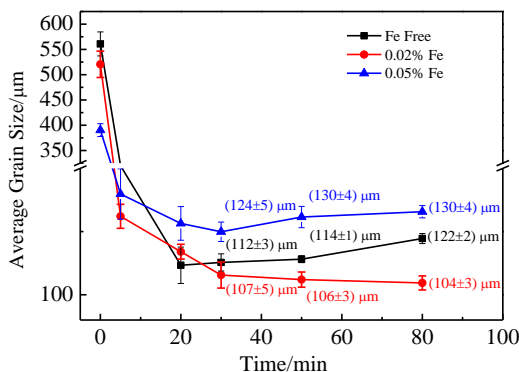


图 3 保温时间对工艺 1 制备的 Mg-3%Al-xFe(x=0, 0.02%, 0.05%)的晶粒尺寸影响

Fig.3 Effect of holding time on grain sizes of the Mg-3%Al-xFe (x=0, 0.02%, 0.05%) alloys prepared through process 1

81.09%和 76.68%，保温时间达到 80 min 时，其晶粒尺寸的变化率分别为 81.33%和 76.30%，晶粒尺寸变化幅度不大，基本保持稳定。

图 4 所示为按工艺 2 流程制备的不同含 Fe 量的 Mg-3%Al 合金晶粒组织。图 4a 和 4c 分别为 Mg-3%Al 熔体经充分碳质孕育后(保温 20 min)再添加 0.02%Fe 保温 10 和 60 min 的晶粒组织图，分别相当于工艺 1 中保温 30 和 80 min。与未孕育处理的 Mg-3%Al-0.02%Fe 相比(图 1b)，晶粒仍保持细化状态，尺寸从 (520±26) μm 细化至(130±9)和(120±4) μm。对于含 0.05%Fe 的 Mg-3%Al 合金中(图 4d)晶粒也较为细小。图 5 所示为保温时间对经充分复合孕育后再加入微量杂质 Fe 后合金晶粒尺寸的影响。该图中的样品在保温 20 min 前实际为 Mg-3%Al-0.2%Sr 合金，此时

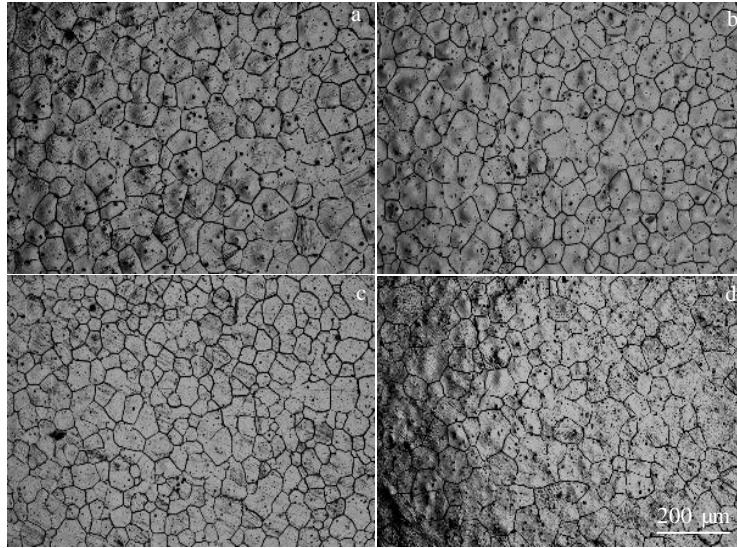


图 4 碳质孕育后, 再向熔体添加微量 Fe 的 Mg-3%Al 合金晶粒组织

Fig.4 Grain morphologies of the Mg-3%Al alloy with different Fe addition after carbon inoculation combining with Sr addition for different holding time: (a, b) Mg-3%Al-0.02%Fe with the holding time of 10 min and 60 min; (c, d) Mg-3%Al-0.05%Fe with the holding time of 10 min and 60 min

镁熔体已经充分孕育, 晶粒尺寸达到最小。而加入少量 Fe 杂质后, 晶粒尺寸都有小幅度增大, 但变化并不显著。随着孕育保温时间的延长, 晶粒尺寸略有下降, 随后一直保持稳定至 80 min。值得注意的是不含 Fe 的镁合金晶粒尺寸, 在经过充分碳质孕育后, 晶粒尺寸一直保持细化。

从晶粒细化效果可以看出, 即在碳和 Sr 复合孕育处理条件下, 杂质 Fe 的添加顺序对晶粒细化效果无明显影响, 而且随着保温时间的延长, 均保持良好的细化效果, 即未发生明显的孕育衰退。

2.2 晶核结构观测

为了研究碳质孕育保温过程中形核颗粒的变化规律, 针对工艺 1 中保温 5 和 80 min 的样品进行观测。图 6a 为含 Fe 杂质 (0.05%) Mg-3%Al 合金经复合孕育保温 5 min 的 EPMA-BSE 组织。可以看出, 基体中主要含有 3 种颗粒, 一种为心部亮白色, 边缘呈黑晕的双相结构颗粒 A; 另 2 种分别为单相的灰色颗粒 B 和单相的黑色颗粒 D。对图 6a 方框进行放大观测, 并对 2 种不同颗粒进行线扫描分析, 结果如图 6b 所示。在颗粒 A 的晕环处, C 元素与 O 元素均有 2 个明显的峰, 构成晕环的主要成分包含 C 和 O 元素。而在颗粒 A 的心部, Al 和 Fe 元素的含量远高于基体。因此, 该颗粒应是心部为 Al-Fe 相, 而晕环层应是 Al-C-O 相构成的复相颗粒。其中 O 元素应是试样制备过程中 Al_4C_3 水解所致: $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

$+ \text{CH}_4(\text{g}) \uparrow$ ^[20, 21]。后续将含 Al-C-O 的化合物均表述为 Al_4C_3 相。

孕育熔体延长保温时间至 80 min 后, Mg-3%Al 合金基体中仍然稳定存在大量的双相结构颗粒和单相的黑色颗粒, 如图 6c 所示。对图 6c 红色区域放大后进行线扫描分析, 可以发现该颗粒外层也为 Al_4C_3 相, 心部为 Al-Fe 相的双相颗粒。将图 6 中的颗粒 A、B、C、D、E 及其基体的化学成分列于表 1。可以看出, 在 Mg 基体中的 Sr 含量约为 0.21%, 与设计加入量接近。而双相结构颗粒 A 和 C 的心部和壳层的 Sr 含量分别为 0.64%、0.93% 和 0.70%、0.64%, 均远高于 Sr 元素的添加量, 即 Sr 元素明显偏聚在双相颗粒 A、C 周围。颗粒 B 中 Sr 含量达到 26.82%, 应为凝固过程中 Al 和 Sr 元素反应生成的 Al-Sr 化合物。颗粒 D 和 E 均含有较高含量的 Al、C、O 元素, 是碳质孕育过程中熔体内原位生成 Al_4C_3 异质形核颗粒。

图 7 所示为经工艺 2 制备的先充分孕育后再添加适量杂质 Fe(0.02%) 的 Mg-3%Al 合金的 EPMA-BSE 组织, 其中也存在明显的双相晶核颗粒。对图 7a 中的双相晶核进行 EPMA 线扫描, 可以看到该双相晶核颗粒中 C 元素和 O 元素均有 2 个明显的峰存在, 与图 6a 中双相颗粒 A 相似。这表明该颗粒也为心部 Al-Fe 颗粒, 晕环层为 Al_4C_3 颗粒构成的复相颗粒。而在保温 60 min 后这种双相晶核结构仍然稳定存在, 如图 7c、7d 所示。

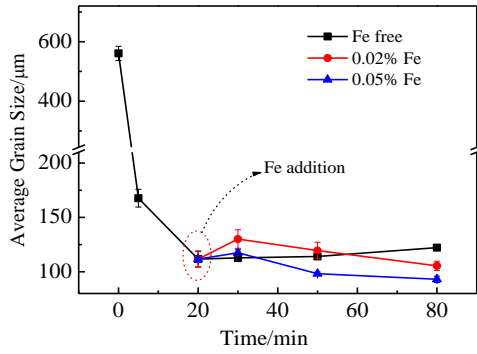


图 5 保温时间对工艺 2 制备的 Mg-3%Al-xFe (x=0, 0.02%, 0.05%)晶粒尺寸影响

Fig.5 Effect of holding time on grain sizes of the Mg-3%Al-xFe (x=0, 0.02%, 0.05%) alloys prepared through process 2

3 分析和讨论

3.1 双相颗粒形成

从 EPMA 观测结果中可以看出, 无论是碳质孕育前存在 Fe(工艺 1) 还是碳质孕育后再加 Fe(工艺 2), 在其组织中均大量存在心部为 Al-Fe 相, 壳层为 Al₄C₃ 的双相颗粒, 如图 6 和图 7 所示。在工艺 1 中, 预先存在于熔体的 Fe 元素与 Al 元素反应, 生成 Al-Fe 相颗粒。引入碳元素进行碳质孕育后, C 元素与 Al 元素反应生成细小的 Al₄C₃ 颗粒, 这些细小的颗粒具有较高的表面能, 会倾向于自发地聚集长大或是吸附于 Al-Fe 相颗粒表面形成双相颗粒, 以降低表面能, 其形成过程如图 8 所示。单相的 Al₄C₃ 颗粒和双相颗粒均出现在图 6 所示的 EPMA-BSE 组织图中, 且 2 种颗粒的数量基本相同。Sr 是表面活性元素, 易于朝熔体中的第二相颗粒表面吸附而降低其表面能。成分分析结果也表明异质形核颗粒中 Sr 元素的含量总是远高于基体, 如表 1 所示。若充分碳质孕育后再添加 Fe 元素, 熔体内的 Al₄C₃ 颗粒已经稳定存在, 新添加的 Fe 元素会朝 Al₄C₃ 颗粒表面吸附, 并与 Al₄C₃ 颗粒反应

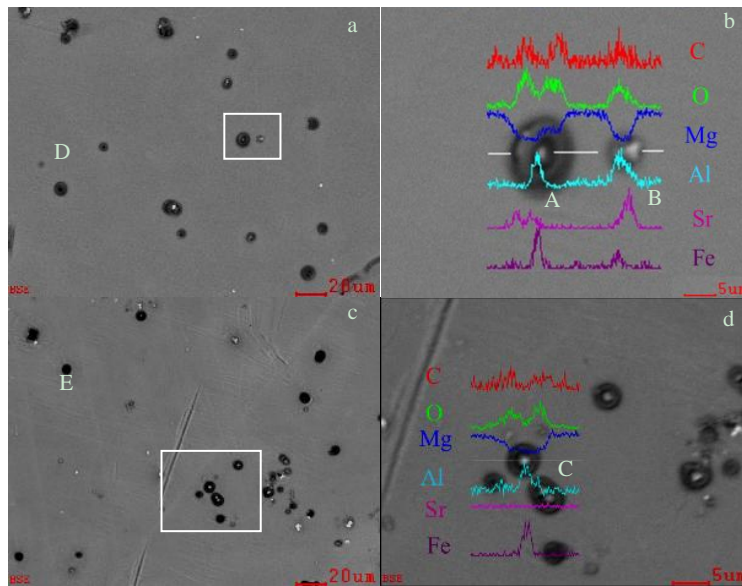


图 6 碳和 Sr 复合孕育含 0.05%Fe 杂质的 Mg-3%Al 合金组织 EPMA-BSE 照片

Fig.6 Low and high magnification EPMA micrographs of Mg-3%Al alloy containing 0.05% Fe addition refined by carbon inoculation combining with Sr addition: (a, b) Mg-3%Al-0.05%Fe with the holding time of 5 min and (c, d) Mg-3%Al-0.05%Fe with the holding time of 80 min

表 1 图 6 中基体与颗粒成分的化学组成

Table 1 Chemical composition of matrix and particles in Fig.6 (ω%)

Element	Particle A		Particle C		Particle D	Particle E	Particle B	Matrix
	Core	Shell	Core	Shell				
C	5.30	12.37	6.61	11.37	15.97	15.80	10.20	3.55
O	8.32	16.09	11.98	16.09	20.62	20.93	17.46	1.95
Mg	33.27	63.26	21.64	63.26	30.57	50.24	35.10	93.11
Al	22.70	6.80	24.64	6.80	32.20	11.35	9.73	1.18
Sr	0.64	0.93	0.70	0.64	0.63	1.68	26.82	0.21
Fe	29.49	0.85	34.42	1.85	0.00	0.00	0.69	0.00

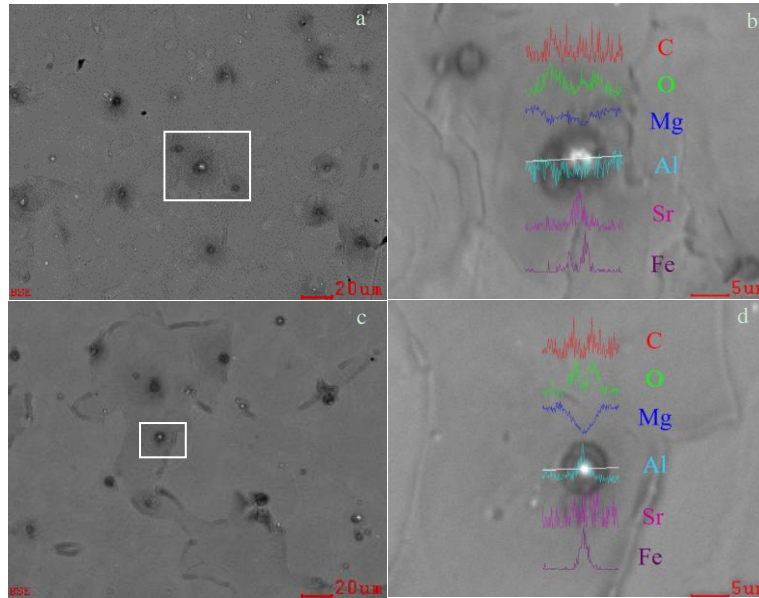


图 7 碳质孕育后再加入 0.02% Fe 的 Mg-3%Al 合金组织 EPMA-BSE 照片

Fig.7 Low and high magnification EPMA micrographs of Mg-3%Al alloy with 0.02% Fe after carbon inoculation combining with Sr addition: (a, b) Mg-3%Al-0.02%Fe with the holding time of 10 min and (c, d) Mg-3%Al-0.02%Fe with the holding time of 60 min

生成 Al-C-Fe 相。从三元相图可知, 这种 Al-C-Fe 相应为 $AlCFe_3$ 化合物, 为简单面心立方结构, 而 α -Mg 为密排六方结构, 它们之间并无良好的晶体学位向关系。通过边边匹配计算, 两者之间的错配度也较大, 因此 $AlCFe_3$ 不能成为 α -Mg 的异质形核核心, 这是 Fe 元素毒化碳质晶核形核能力的主要原因^[13, 14]。然而在工艺 2 中, 这种毒化现象并未发生, 晶粒保持细化, 结果如图 4, 图 5 所示。其原因可能是由于 Sr 元素的存在, 阻止了 Fe 原子向 Al_4C_3 表面吸附并进一步反应, 与此同时, Fe 原子与 Al 发生反应生成 Al-Fe 相颗粒, 一些细小的 Al_4C_3 颗粒会吸附在 Al-Fe 相颗粒表面形成双相颗粒, 该过程如图 8b 所示。此时熔体中会同时存在单相的 Al_4C_3 颗粒和心部为 Al-Fe 壳层为 Al_4C_3 的双相颗粒, 如图 7 所示。

3.2 细化机制

Fe 元素具有较高的生长抑制因子, 其生长抑制因子达到 52^[22], 同时 Fe 在镁熔体中的溶解度约为 0.01%^[23], 因此添加少量的 Fe 元素可起到一定的异质晶粒生长的作用, 有一定的细化效果, 但细化效果有限, 晶粒尺寸由 $(520 \pm 26) \mu m$ 细化至 $(390 \pm 12) \mu m$ 。经碳质孕育后颗粒尺寸显著降低至 $(120 \pm 4) \mu m$ 左右 (如图 2 所示), 这表明熔体内原位反应生成的 Al_4C_3 才是 α -Mg 的有效异质形核核心。在晶核结构观测中也发现大量含 Al、C、O 元素的颗粒弥散分布在基体

中。而在熔体内形成的双相晶核, 其外层是 Al_4C_3 , 因此其也应是有效的异质形核颗粒。

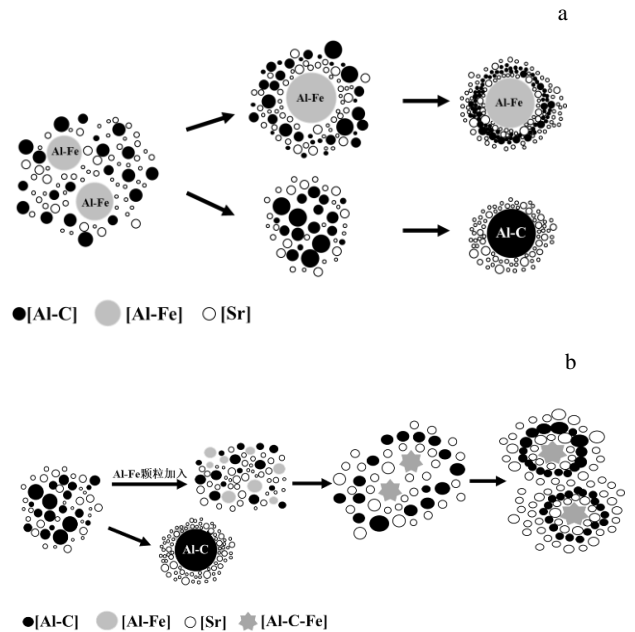


图 8 不同 Fe 添加顺序形成双相颗粒示意图
Fig.8 Schematic of different Fe addition sequence to form duplex-phase structure particle: (a) add Fe first and (b) add Fe later

除了 C 元素外, 本研究中通过 Mg-10%Sr 中间合金引入 Sr 元素, 该中间合金主要由 Mg₁₇Sr₂ 相和 Mg 构成, 理论分析表明 Mg₁₇Sr₂ 相不是 α-Mg 的有效形核核心^[24,25]。此外, Mg₁₇Sr₂ 相的熔点远低于熔炼温度 760 °C, Mg₁₇Sr₂ 相应该完全溶解到 Mg 熔体中, 释放出游离的 Sr 原子。Sr 在 Mg 中的固溶度较低, 仅有 0.11%^[24], 而本研究中 Sr 的加入量为 0.2%, 因此富余的 Sr 元素可能存在两个去向: (1) 熔体中的 Al 原子发生反应, 生成 Al-Sr 化合物; (2) Sr 元素作为一种表面活性元素, 极易在合金凝固过程中富集于固/液界面前沿。基于凝固过程分析可知, Al₄Sr 相形成应是 Mg 晶粒形成后期, 因此其不具备成为核心的前提条件。固/液界面前沿由溶质偏聚所产生的过冷度可以用以下关系式表达^[26]:

$$\Delta T_{CS} = m_1 c_0 (1 - 1/(1 - f_s)^{1-k}) \quad (1)$$

式(2)中, m_1 为液相线斜率, c_0 为溶质质量分数, f_s 为凝固质量分数, k 为平衡分配系数。其具体参数可以参见表 2。图 9 为根据公式(1)所计算的成分过冷度和凝固质量分数的关系曲线。从图中可以看出, 在整个凝固过程中, 由于 Sr 元素的偏聚, 在固/液界面前沿所获得的过冷度更高, 因此能够促进更多的异质形核颗粒形核。此外, 游离于熔体的 Sr 元素快速富集在固液生长界面可以显著抑制晶粒的长大。根据生长抑制因子模型:

$$Q = \sum_i m_i c_0 (k_i - 1) \quad (2)$$

可以计算出未添加 Sr 时, 生长抑制因子 Q 值为 12.96, 添加 Sr 后 Q 值增大至 13.662, 对晶粒的生长有更为明显的抑制作用。综上所述。碳和 Sr 元素不仅都利于细化镁合金晶粒, 而且有良好的协同作用。

3.3 Sr 对毒化与衰退的抑制作用

Fe 元素对 Mg-Al 合金的不利影响主要是由于 Al-C 晶核易与 Fe 发生反应生成 Al-C-Fe 相, 使得 Al-C 晶核失去形核效能, 导致晶粒粗化。作者所在团队前期对预含 Fe 的 Mg-Al 熔体进行碳质孕育处理, 发现 Fe 并未“毒化”Al-C 晶核。未“毒化”时有效异质形核颗粒为心部 Al-Fe 颗粒而壳层为 Al₄C₃ 的双相结构

表 2 计算成分过冷度和生长抑制因子所需要的成分参数

Table 2 Parameters needed for calculating constitutional undercooling and growth restriction factor

Parameter	Symbol	Value	Reference
Liquidus slope	m_l -Al	-6.87	[27]
	m_l -Sr	-3.53	[27]
Equilibrium distribution coefficient	k -Al	0.37	[27]
	k -Sr	0.006	[27]
Growth-limited factor	Q -Al	4.32	[28]
	Q -Sr	3.51	[28]

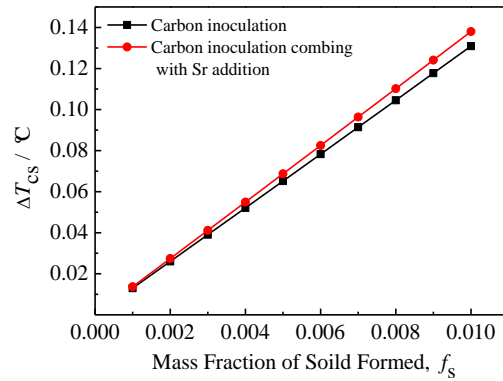


图 9 成分过冷度和凝固质量分数的关系曲线

Fig.9 Relationship between constitutional undercooling and solidification mass fraction

颗粒, 其细化机制为 Al-Fe(Mn)→Al₄C₃→α-Mg^[13]。反之若对已充分碳质孕育处理的 Mg-Al 熔体中加 Fe(Mn), 则发生明显的“毒化”。在本研究中, 充分碳质孕育的 Mg-Al 熔体添加 Fe 元素后, 短时间内, 晶粒尺寸发生小幅增大, 随着时间延长, 晶粒尺寸略有下降, 随后一直保持稳定。此现象在不含 Fe 元素的 Mg-3%Al 合金孕育保温过程中并未发生, 熔体经充分孕育后, 晶粒尺寸一直保持稳定。这是由于 Fe 元素进入熔体后, Al₄C₃ 已经稳定存在, 游离的 Fe 原子富集在 Al₄C₃ 颗粒表面, 影响其形核能力。然而, 由于 Sr 元素已预先偏聚在 Al₄C₃ 颗粒周围, 能有效抑制 Fe 原子朝 Al₄C₃ 颗粒表面吸附和进一步反应发生。此外, Sr 元素是表面活性元素, 其在 Al₄C₃ 相和 Al-Fe 相间的吸附作用使得界面能降低, 形成双相结构颗粒, 这种双相颗粒的形成是抑制晶核免毒化的主要因素。通过 EPMA 对镁合金基体内的颗粒进行观测, 发现基体内有效的形核核心为 Al₄C₃ 颗粒和心部为 Al-Fe 壳层为 Al₄C₃ 的双相结构颗粒, 如图 6 和图 7 所示。同时在这些双相结构颗粒周围, Sr 元素的含量均远高于基体的含量, 如表 1 所示。

孕育保温时间延长至 80 min 时, 2 种工艺的熔体内始终稳定存在大量的双相结构颗粒, 如图 6 和图 7 所示。Sr 在界面间的偏聚作用使得 Al₄C₃ 颗粒更容易在 Al-Fe 颗粒表面吸附, 促进双相结构颗粒形成。大量的双相结构颗粒生成导致体系中的吉布斯自由能降低, 因此这种双相颗粒可以稳定的存在于熔体中, 孕育效果不发生衰退^[29]。此外, 由于吸附所形成的双相结构颗粒的直径也明显增大, 根据 Greer^[30]的自由生长理论, 形核颗粒尺寸越大, 所需要的形核过冷度越小, 也越容易成为异质形核基底, 因此有效的形核颗粒也在保温过程中增多, 提高了抗孕育衰退性。

4 结 论

1) 碳和Sr复合孕育可有效细化Mg-3%Al合金, 杂质Fe添加及其添加顺序对细化效果及其孕育衰退影响较小, 长时间保温后晶粒尺寸略有增大。晶粒尺寸最大从560 μm细化稳定在100~130 μm之间, 其细化率保持稳定, 变化幅度不大。Sr存在可有效抑制Fe对碳质孕育晶核的毒化作用, 表现出优异的抗孕育衰退能力。

2) 碳和Sr复合孕育含杂质Fe的Mg-3%Al合金中主要存在2种碳质颗粒, 分别是Al₄C₃颗粒和Al-Fe相表面包覆Al₄C₃相的双相颗粒, 两者均可以作为α-Mg晶粒的有效形核核心。颗粒中Sr含量显著高于基体, 发生Sr成分偏聚和富集。

3) Sr偏聚可降低Al₄C₃和Al-Fe颗粒的表面能及其两者间的界面能, 从而促进双相结构颗粒的生成, 并可抑制晶核组分和结构变化, 提高晶核结构稳定性, 从而有效抑制晶核毒化和孕育衰退。

参考文献 References

- [1] Harold Machado González, Paula Pérez Espitia, Ricardo Aristizábal Sierra. *Matéria (Rio de Janeiro)*[J], 2017, 22(2): e11820
- [2] Ferroa P, Fabrizi A, Cervo R *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(9): 1601
- [3] Limmaneevichitr C, Eidhed W. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2003, 349(1-2): 197
- [4] Niu Jianwei, Li Liejun, Liu Haijun *et al. Materials Science Forum*[J], 2016, 850: 671
- [5] Pan F S, Yang M B, Chen X H. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(12): 1211
- [6] Zhang A M, Hao H, Zhang X G. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(11): 3167
- [7] Chen T J, Wang R Q, Huang H J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(7): 1533
- [8] Liu Shengfa (刘生发), Wang Xiaohu (王小虎), Han Hui (韩辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J], 2009, 38(7): 1246
- [9] Chen T J, Ma Y, Lv W B *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(24): 6732
- [10] Chen T J, Jiang X D, Ma Y *et al. Materials Research*[J], 2011, 14(1): 124
- [11] Yosuke Tamura T H, Eiji Yano, Tetsuichi Motegi *et al. Materials Transactions*[J], 2002, 43(11): 2784
- [12] Cao P, Qian M, Stjohn D H. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(7): 633
- [13] Wang Minghua (王明华). *Thesis for Master Degree (硕士学位论文)*[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [14] Wang Minghua(王明华), Du Jun(杜军). *Journal of Materials Engineering (材料工程)*[J], 2016(5): 54
- [15] Du J, Wang H L, Zhou M C *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 307
- [16] Du J, Shi Y T, Zhou M C *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(12): 1297
- [17] Du J, Yang J, Kuwabara M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 470(1-2): 228
- [18] Wang Chunjian(王春建), Jin Qinglin (金青林), Zhou Rong (周荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(S2): 266
- [19] Du J, Yang J, Kuwabara M *et al. Materials Transactions*[J], 2007, 48(11): 2903
- [20] Huang Y, Kainer K U, Hort N. *Scripta Materialia*[J], 2011, 64(8): 793
- [21] Han Mengxia(韩梦霞). *Thesis for Master Degree(硕士学位论文)* [D]. Shandong: Shandong University, 2017
- [22] David H Stjohn, Ma Qian, Mark A Easton *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36A: 1669
- [23] Liu Chuming(刘楚明), Zhu Xiurong(朱秀荣), Zhou Haitao(周海涛). *Phase Diagrams for Magnesium Alloys(镁合金相图集)* [M]. Changsha: Central South University Press, 2006
- [24] Wu L, Pan F S, Yang M B *et al. Journal of Materials Science*[J], 2013, 48(16): 5456
- [25] Wu Lu(吴璐), Pan Fusheng(潘复生), Yang Mingbo (杨明波) *et al. Functional Materials(功能材料)*[J], 2014(2): 2063
- [26] Easton M A, Stjohn D H. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(10): 1867
- [27] Stjohn D H, Easton M A, Qian M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(7): 2935
- [28] Lee Y C, Dahle A K, Stjohn D H. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2000, 31(11): 2895
- [29] Zhou Mingchuan (周明川) . *Thesis for Master Degree(硕士学位论文)* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [30] Greer. *Acta Materialia*[J], 2000(48): 2823

Inhibiting Behavior of Sr on Fe-induced Nuclei Poisoning and Fading of Mg-3%Al Melt Inoculated by Carbon

Li Chengbo, Wen Cheng, Du Jun, Li Wenfang

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The Mg-3%Al melt was inoculated by carbon combining with Sr addition. The trace impurity Fe was introduced into the melt and the holding time after carbon-inoculation was adjusted. The effect of impurity Fe on grain refinement and structure characteristics of the nucleating particle was studied by adjusting the sequence of Fe introduction and holding time. The results show that the Mg-3%Al alloy is significantly refined by carbon inoculation combining with Sr addition. The addition of impurity Fe and its sequence have a little adverse effect on the grain refinement. The grain size is refined from 560 μm to the range between 100 and 130 μm . The grain size after being inoculated increases slightly with increasing the holding time to 80 min. The presence of Sr can effectively inhibit the adverse effects of Fe-induced grain coarsening and accelerating the fading of carbon inoculation. There are two types of particles which could be easily observed in the inoculated Mg-3%Al alloy containing with trace Fe impurity. One is the Al_4C_3 particles and the other is dual-phased particles of Al-Fe phase coated with Al_4C_3 . Both of the particles should be the potent nuclei of α -Mg grains. Higher Sr content in the particles was measured. Active element Sr easily segregates and is enriched towards the surface of particles, reducing the surface energy and interfacial energy of particles. The segregation of Sr can promote the formation of dual-phase particles and improve the stability of potent nuclei. Consequently, the Fe-induced nuclei-poisoning and the fading of inoculation can be effectively inhibited due to Sr addition in the carbon-inoculated Mg-Al melt.

Key words: Mg-Al alloy; carbon inoculation; grain refinement; fading of inoculation

Corresponding author: Du Jun, Ph. D., Professor, Department of Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-87113597, E-mail: tandujun@sina.com