

# Sn 微合金化对 Mg-Zn-RE-Zr 合金组织及性能的影响

张大华, 陈体军, 郝 远, 马 颖, 李元东

(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 采用金相显微镜、电子探针、扫描电镜、X射线衍射仪及电子万能拉伸实验机等设备研究、分析了Sn的微合金化对Mg-Zn-RE-Zr镁合金的显微组织和力学性能的影响。结果表明: 由于Sn的加入, 合金组织中出现弥散分布球状颗粒相 $Mg_2Sn$ , 具有沉淀弥散强化作用, 改善了合金的组织, 提高了合金的力学性能。并且当Sn添加量为0.5%时合金的力学性能最佳: 抗拉强度达到207 MPa, 伸长率达到16.9%。

**关键词:** Mg-Zn-RE-Zr合金; Sn; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2009) 10-1005-04

## Effects of Tin Microalloying on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-RE-Zr Alloys

ZHANG Da-hua, CHEN Ti-jun, HAO Yuan, MA Ying, LI Yuan-dong

(Lanzhou University of Technology, State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous metal Materials, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** The observation and analysis were carried out to study the effects of Sn microalloying on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-RE-Zr magnesium alloys by using metallographic microscope, electron probe microanalyzer (EPMA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electronic universal materials testing machine. The results show that the spheroidal  $Mg_2Sn$  particle is created with the Sn addition. At the same time the tensile properties of experiment alloys are improved with Sn content increasing. In particular, the tensile strength and elongation are obviously increased to the peak 207 MPa and 16.9% when 0.5% Sn is added.

**Key words:** Mg-Zn-RE-Zr alloy; Sn; microstructure; mechanical properties

镁合金作为迅速崛起的一种工程材料, 被认为是 21 世纪交通工具减重的最实用、最理想的轻质金属结构材料, 成为继钢铁、铝之后的第三大实用金属材料<sup>[1-2]</sup>。Mg-Zn-RE-Zr 系合金因具有优良的铸造工艺性, 良好的室温和高温力学性能, 优异的工艺塑性及可热处理强化等优点, 成为高强高韧镁合金研究中一大热点<sup>[3]</sup>。同时, 由 Mg-Sn 相图知 Sn 在镁中是强烈的固溶强化元素, 可以提高镁合金的力学性能。近些年来, 对 Sn 在镁合金中的作用进行了研究。得知 Sn 可以改善某些镁合金的微观组织及常温和高温力学性能<sup>[4-5]</sup>。本文通过在 Mg-Zn-RE-Zr 镁合金中添加第 IV 族元素 Sn, 研究 Sn 对 Mg-Zn-RE-Zr 合金显微组织和力学性能的影响状况, 为进一步提高 Mg-Zn-RE-Zr 系高强高韧合金的强度和韧性提供理论依据。

## 1 试验材料和方法

试验中合金配制的原料为: Mg 为纯度 99.95% 镁锭、Zn 为纯度 99.99% 锌锭、Sn 为 99.9% 锡粒、Ca 为 98.7% 钙粒, 并储存在煤油中。而纯 Zr、Y 和 Nd 熔点较高, 在高温下镁又极易氧化燃烧, 故试验中采用中间合金 Mg-Zr、Mg-Y 和 Mg-Nd 形式加入, 所用中间合金中 Zr、Y 和 Nd 的含量为 30%。试验合金在 GDJX-0405 型电阻炉中熔炼并通入氩气进行, 待所有合金熔化完全后, 用 HG 镁合金精炼剂精炼 15 min 后进行浇注。合金熔炼温度控制在 770~790 °C 的范围内, 合金浇注温度控制在 710~720 °C 范围内。由于在熔炼过程中的烧损, 使得实测成分比名义成分稍低, 配料时通过测量计算各合金添加元素的烧损率, 得到试

基金项目: 国家973计划资助项目 (2007CB613706); 兰州理工大学博士基金 (SB01200412)。

收稿日期: 2009-04-15收到初稿, 2009-05-19收到修稿。

作者简介: 张大华 (1981-), 男, 河南太康人, 硕士研究生, 主要从事新型高强高韧镁合金的开发。E-mail: zhanghua108@163.com

合金的实测化学成分见表 1。每炉熔炼 500 g 合金配料，浇注到金属型模具中得到 6 根  $\Phi 16\text{ mm}\times 150\text{ mm}$  的圆柱形试样。

表1 试验合金化学成分

合金编号	Zn	Zr	Y	Nd	Sn	Ca	Mg
1号	2	0.3	1	0.5	0	0.05	余量
2号	2	0.3	1	0.5	0.25	0.05	余量
3号	2	0.3	1	0.5	0.50	0.05	余量
4号	2	0.3	1	0.5	1.00	0.05	余量

金相试样从距试样底部 30 mm 处截取  $\Phi 16\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$  经粗磨、预磨、抛光、腐蚀处理。粗磨采用 400#、800#、1200#、1500# 的金相砂纸，预磨采用 YM-2 型金相试样预磨机，抛光采用 PG-1 型金相试样抛光机，绒布抛光，抛光剂为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。腐蚀剂为 2% 的酒石酸水溶液，组织观察采用 MeF<sub>3</sub> 金相显微镜；二次电子形貌观察采用 EPMA-1600 型电子探针；X 射线衍射分析采用 D/MAX-2400 型 X-ray 衍射分析仪；断口分析采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜；拉伸试验采用 WDW-100D 型电子万能试验机，速度为 1 mm/min。力学性能测试所用拉伸试样由浇注试样按 GB/T 288—2002 机加工制成标准比例拉伸试样，图 1 所示。每个合金成分拉伸 3 根试样，取 3 个拉伸数据

的平均值作为测量力学性能的结果。

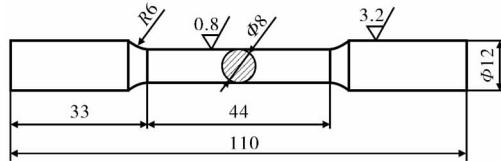


图1 拉伸试样尺寸

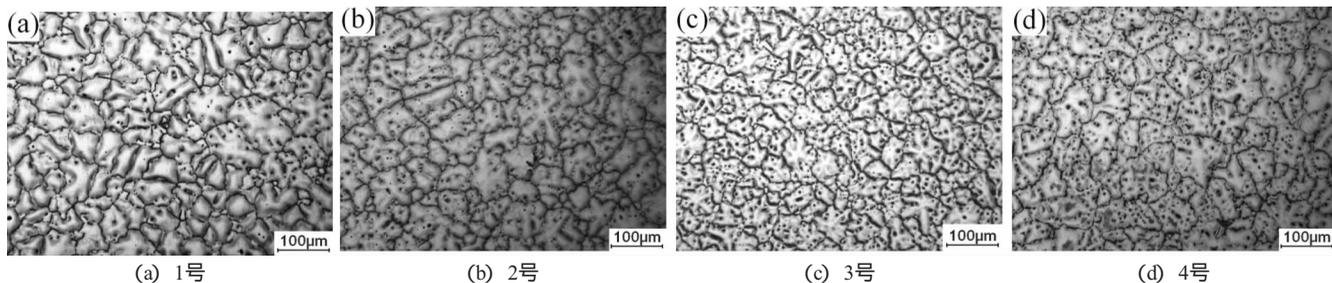
Fig. 1 The size of tensile sample

## 2 试验结果及分析

### 2.1 Sn 含量对合金显微组织及相组成的影响

不同 Sn 添加量试验合金的金相照片见图 2。通过图 2 可以看出，试验合金中加入 Sn 后铸态组织中出现球状颗粒相，并呈弥散状分布。这些颗粒相分布在晶界处或晶粒内，而且随着 Sn 含量的不断增加，颗粒相逐渐增多。

图 3 为不同 Sn 加入量试验合金的 XRD 图谱。通过图 3 可以看出，未加 Sn 的 1 号合金铸态组织由  $\alpha\text{-Mg}$  基体、Zr 质点以及 W ( $\text{Mg}_3\text{RE}_2\text{Zn}$ ) 相和 H ( $\text{Mg}_{12}\text{REZn}$ ) 相组成。当有 Sn 添加到试验合金中后，经 XRD 检测：组织中除了  $\alpha\text{-Mg}$ 、Zr 质点以及 W 相和 H 相存在外，均有  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相的出现。本试验中 2、3 和 4 号合金中添加不同量的 Sn，相组成是相同的，只是峰的强度不同而已。



(a) 1号 (b) 2号 (c) 3号 (d) 4号

图2 试验合金的显微组织

Fig. 2 Microstructure of the experiment alloys

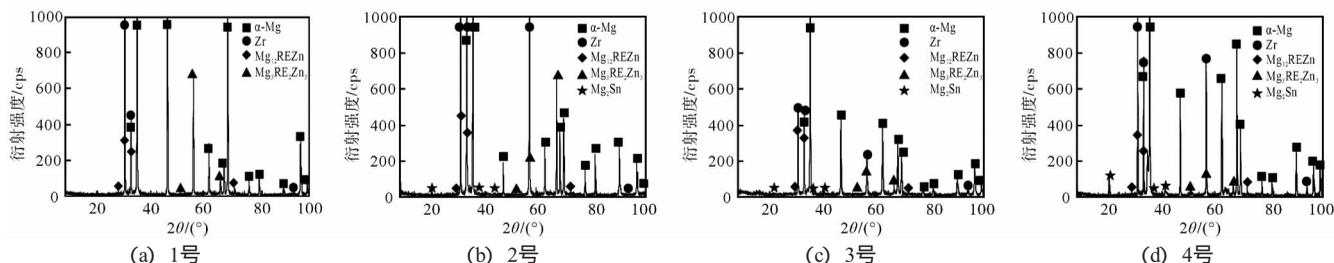


图3 试验合金的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of the experiment alloys

试验合金的二次电子像如图 4 所示。结合图 1、2 可以看出，图 4 中二次相质点随着 Sn 添加量的增加而不断增加。虽然图 4a 中也存在一些质点，不过这是 1 号合金中含有 0.3%Zr 的缘故。由图可知，合金随 Sn 的添加，合金中弥散分布的  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的量不断增加，由 Mg-Sn 二元相图可知<sup>[6]</sup>，Mg 和 Sn 形成单一的金属间化合物  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的熔点为 770 °C，具有 Cl 结构的

$\text{Mg}_2\text{Sn}$  相硬度高 (HV119)<sup>[7]</sup>、熔点高，是一种有效的强化相。在温度为 561 °C 时，Sn 在 Mg 中的溶解度达到最大值 14.5%<sup>[2]</sup>，但随着温度的下降，溶解度大幅度降低，在 200 °C 时降至 0.45%，室温下 Sn 在 Mg 中的固溶度更小。试验中，过饱和的 Sn 以  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的形式从基体中析出。因此 Sn 在镁合金中具有典型的沉淀弥散强化作用。

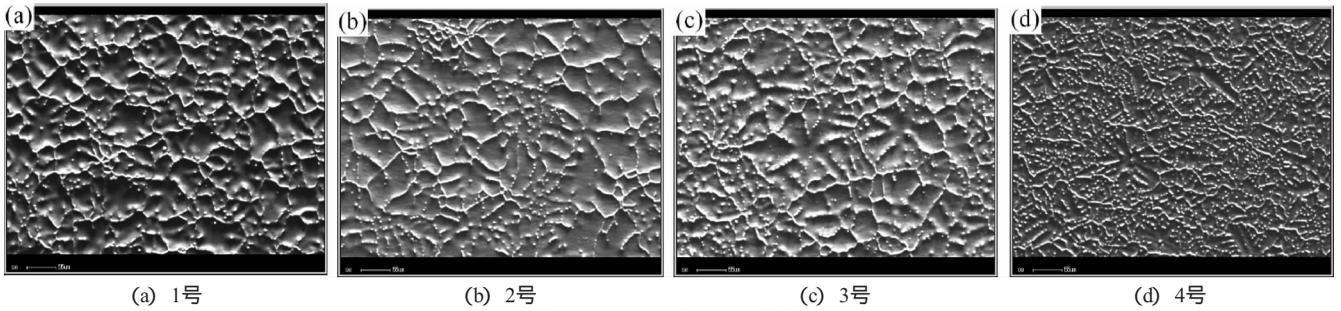


图4 试验合金的二次电子像

Fig. 4 Secondary electron morphology of the experiment alloys

### 2.2 Sn 含量对合金力学性能的影响

不同 Sn 加入量的试验合金室温力学性能测试结果如图 5 所示。由图可见：随着 Sn 含量的增加合金的抗拉强度和伸长率均为先升高后降低的趋势。3 号合金即 Sn 添加量为 0.5% 时的力学性能最佳，抗拉强度为 207 MPa，伸长率为 16.9%。这是由于合金中沉淀析出的 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒相分布在晶界和晶粒内，它们对提高合金的抗拉强度和伸长率起到了主要作用。

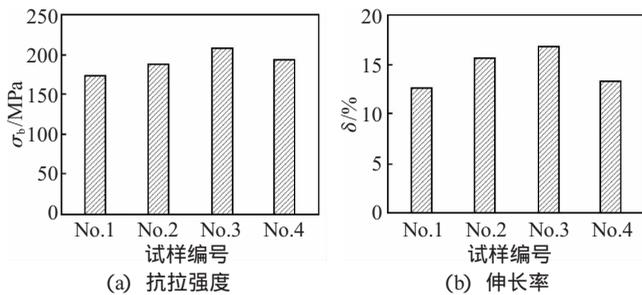


图5 试验合金的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of the experiment alloys

在晶界分布的 Mg<sub>2</sub>Sn 起到了阻止晶界滑移的作用，从而提高了合金的抗拉强度和伸长率；晶粒内存在的硬度高的 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒相会阻碍位错运动，导致强度和韧性提高。当位错运动滑移到第二相颗粒 Mg<sub>2</sub>Sn 周围时，因为 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒硬度较大，不易变形，由 Orowan

机制<sup>[8]</sup>知，位错由于受到 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒相的阻碍而发生弯曲，最后形成位错环包围在 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒周围，而位错线的其余部分则会越过粒子继续向前移动。在颗粒周围留下的位错环，对材料有明显的强韧化效果。不过，由扩散相变理论<sup>[9]</sup>可知，合金中 Sn 的浓度越高，将导致 Mg<sub>2</sub>Sn 颗粒相的粗化速率也会越大，粗大的 Mg<sub>2</sub>Sn 相在晶界上聚集会成为裂纹源，这样就会降低合金的抗拉强度和伸长率。因此，合金的综合力学性能随 Sn 添加量的进一步增加会有所下降，在 Sn 含量为 0.5% 时达到最大。

### 2.3 拉伸断口形貌分析

图 6 显示了试验合金的拉伸断口形貌。由图可知，不含 Sn 的合金拉伸断口存在显著的撕裂棱和解理台阶，见图 6a 所示。可知 1 号合金的断裂方式为解理断裂，这是由于 Mg 是密排六方结构晶系，滑移系、滑移面较少，塑性变形程度小的原因<sup>[10]</sup>。而随着 Sn 的添加，合金的韧性提高了，合金断口中除了存在解理面和解理台阶以外，局部还存在一些韧窝，这种断裂方式为准解理断裂。当合金中 Sn 添加量为 1% 时，断口略具有沿晶断裂特征。这是因为 Sn 的进一步增加导致晶界 Mg<sub>2</sub>Sn 富集，裂纹会很容易在 Mg<sub>2</sub>Sn 富集区域萌生，从而导致断裂方式略具有沿晶断裂的特征，见图 6d 所示。

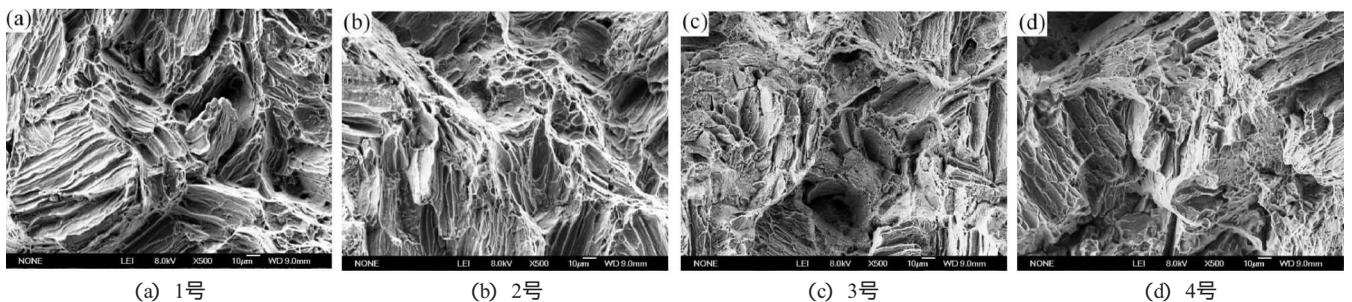


图6 试验合金的拉伸断口形貌

Fig. 6 SEM images of fracture of the experiment alloys

## 3 结论

(1) Sn 的添加使 Mg-Zn-RE-Zr 合金组织中出现球状颗粒相 Mg<sub>2</sub>Sn，弥散分布于晶粒内部，具有沉淀弥散强化的作用，改善了合金的组织。

(2) 合金的力学性能随 Sn 添加量的增加呈先升

高后降低的趋势。当添加量为 0.5% 时，力学性能达到最佳，抗拉强度达到 207 MPa，伸长率达到 16.9%。

(3) 随着 Sn 添加量的增加，合金的断裂机制发生改变由解理断裂转变为准解理断裂，当合金中 Sn 添加量为 1% 时，断口又略具有沿晶断裂的特征。

## 参考文献：

- [1] 柴跃生, 孙刚, 梁爱生. 镁及镁合金生产知识问答 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [2] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001 (12): 381-385.
- [3] 刘正, 张奎, 曾小勤, 等. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [4] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. Sn对镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (1): 55-60.
- [5] 张龙, 刘六法, 卫中山, 等. 合金元素对镁合金耐热性的优化作用及机理 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (8): 697-700.

- [6] Thaddeus B. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986: 1547-1549.
- [7] 刘红梅, 唐永柏, 陈云贵, 等. 铸态Mg-Sn二元合金的显微组织与力学性能 [J]. 四川大学学报, 2006, 38 (2): 90-94.
- [8] 胡康祥, 蔡珣. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 166-170.
- [9] 廖银, 张福全, 陈吉华, 等. 锡对ZA62合金显微组织及力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2006 (4): 378-381.
- [10] 张波, 杜文博, 吴玉峰, 等. Zr对铸造MgZn5Nd3.5合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26 (2): 74-76.

(编辑: 张允华, zyh@foundryworld.com)

(上接第 1004 页) 表面不形成凝固壳, 这样可使最佳浇注温度范围加宽至 60 °C (630~690 °C)。逆向施加振动与顺向施加相比形成的晶体与顺向流动的熔体接触时间更长, 受到碰撞、冲刷更剧烈, 故得到的非枝晶组织更好。

### 3 结论

(1) 在倾斜冷却板上施加振动浇注 A356 铝合金, 在所试验的温度范围内都能够获得非枝晶半固态组织, 且与倾斜冷却板上不施加振动相比, 组织中初生  $\alpha$ -Al 相的非枝晶球状或粒状更多, 更均匀、细小。

(2) 施加逆向振动制备 A356 铝合金半固态浆料的最佳浇注温度为 630~690 °C。

(3) 与逆向施加振动相比, 顺向振动所获得的非枝晶组织中包含有较多的蔷薇状晶体, 而且球状或粒状晶体较粗大, 不均匀。

(4) 振动形成大量游离等轴晶, 以及振动对流所引起的晶粒运动导致晶粒在各个方向逆向均匀生长是 A356 铝合金半固态非枝晶组织形成的主要原因。

## 参考文献：

- [1] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state [J]. Metall. Trans., 1991, 22B: 269-293.
- [2] 毛卫民. 金属半固态成形技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [3] 管仁国, 马伟民. 金属半固态成形理论与技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [4] Haga T. Semisolid strip casting using a twin roll caster with a cooling slope [J]. J. Meter. Proc. Tech., 2002, 130: 558-561.

- [5] 管仁国, 康立文, 温景林. 倾斜式冷却/剪切技术工艺条件对半固态合金组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25 (10): 600-603.
- [6] 唐祁峰, 蒋业华, 周荣锋, 等. 浇注温度对半固态亚共晶高铬铸铁初生奥氏体的影响 [J]. 铸造, 2006, 55 (2): 156-159.
- [7] 管仁国, 康立文, 尚剑洪, 等. 倾斜式冷却剪切流变对半固态合金组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金: 2005年中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会专刊, 2005: 233-237.
- [8] 管仁国, 王超, 邢振环. 波浪型倾斜板振动技术制备AlSi6Mg2半固态合金 [J]. 特种铸造及有色合金: 2007年中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会专刊, 2007: 343-345.
- [9] 张景新, 张奎, 刘国钧, 等. 电磁搅拌制备半固态材料非枝晶组织的形成机制 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10 (4): 511-515.
- [10] 董杰, 路贵民, 任栖峰. 液相线铸造法非枝晶组织半固态组织形成机理探讨 [J]. 金属学报, 2002, 38 (2): 203-207.
- [11] 郭洪民, 杨湘杰. 过冷熔体中球晶组织的形成规律 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18 (4): 651-659.
- [12] 戴安国, 邢书明, 和优锋. 倾斜冷却半固态连铸A356铝合金过程稳定性研究 [J]. 铸造, 2006, 55 (3): 239-241.
- [13] Wang F Q, Han X L. The influence of vibration and shock on the crystal growth during solidification [J]. J. Meter. Sci., 2000, 35: 1907-1910.
- [14] 干勇, 赵沛, 王玫. 振动激发金属液原位形核的物理模拟 [J]. 钢铁研究学报, 2006, 18 (8): 9-13.
- [15] 王文礼, 林鑫, 黄卫东, 等. 振动条件下晶体游离模型探讨及实验验证 [J]. 铸造技术, 2007, 28 (7): 918-921.
- [16] 陈颖, 安萍, 谢礼志, 等. ZL101铝合金机械振动制浆工艺参数的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27 (9): 695-698.

(编辑: 张允华, zyh@foundryworld.com)