

Zn 元素对 Mg-25Sn 合金组织和力学性能的影响

王 蓉¹, 房灿峰^{1,2}, 徐尊严¹, 王荫洋¹, 仲崇宇¹

(1. 大连理工大学 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工江苏研究院有限公司, 江苏 常州 213164)

摘 要: 以 Mg 粉、Sn 粉和 Zn 粉为初始原料, 采用机械合金化和热压烧结的方法制备 Mg-25Sn-xZn 合金。研究了 Zn 添加量对 Mg-25Sn 合金显微组织和性能的影响。结果表明: Mg-25Sn-xZn 体系的机械合金化过程中, Zn 元素不参与合金化反应, 但 Zn 的引入降低了 Mg+Mg₂Sn 混合物的尺寸。除固溶外, 烧结态 Mg-25Sn-xZn 中 Zn 完全转变成 MgZn₂ 相。且随 Zn 含量的增加, MgZn₂ 相的尺寸逐步增大, Mg 晶界和 Mg₂Sn 颗粒相周围是 MgZn₂ 相的择优分布位置。添加 6%Zn(质量分数)的 Mg-25Sn 合金具有最优的力学性能, 其显微维氏硬度为 1.60 GPa、屈服强度为 388 MPa、抗压强度为 497 MPa、断裂应变 7.5%。

关键词: 镁合金; 机械合金化; 热压烧结

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1032-05

随着人们对汽车和电子设备领域减重要求的不断提高, 对镁合金的强度要求也不断提高^[1-4]。沉淀硬化作为一种提高镁合金强度的有效方法, 已得到广泛的应用^[5]。其中, Mg-Sn 系合金近年来受到了研究人员的密切关注^[6,7], 但它的室温强度并不十分理想。因此, 探索通过成分设计和工艺优化等方法提高 Mg-Sn 基合金力学性能已经成为研究的重要方向。本课题组在之前的研究当中, 摒弃传统铸造法, 采用机械合金化和热压烧结的制备方法, 开发出了高性能纳米 Mg₂Sn 增强的 Mg-25Sn 材料^[8]。

为进一步提升材料的性能, 本研究选取 Zn 作为合金化元素, 引入到 Mg-25Sn 材料中。利用 Zn 在镁中高的固溶度和 Mg_xZn_y 析出沉淀相^[9], 通过固溶强化和沉淀强化进一步增强材料的性能。为此, 在原有 Mg-25Sn 合金的基础上引入不同含量的 Zn 元素, 制备出 Mg-25Sn-xZn 合金, 对比研究了 Zn 添加量对 Mg-25Sn 合金微观组织、力学性能的影响。

1 实 验

将微米镁粉(粒径≤200 μm)和纳米 Sn 粉(粒径 50~70 nm)按质量比 3:1 混合, 一定量(1%~8%)的 Zn 粉(≤粒径 10 μm)以替代 Mg 粉的形式引入。机械合金化在高能行星磨磨内进行。球磨参数为: 球料比 10:1, 转速 250 r/min, 球磨时间 20 h, 磨球材质为

氧化铝。经机械合金化后的混合粉末在液压机下冷压成预制块, 然后在 OTF-1500X-VHP4 型真空热压炉中进行烧结。热压烧结工艺为: 升温速率 10 °C/min 烧结温度 550 °C, 保压压力 20 MPa, 保压时间 30 min。然后随炉冷却, 获得不同 Zn 含量的 Mg-25Sn-xZn 合金。

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相组成, 采用 SUPRA 55 型场发射扫描电镜(SEM)观察显微组织, 利用能谱(EDS)分析仪测定物相成分。并利用电子探针(EPMA-1600)对试样进行面扫描分析。采用 HV-1000 型维氏硬度计测试块体材料显微硬度, 试验载荷 50 gf, 负载时间 30 s。压缩试验在 DNS100 试验机上进行, 变形速度为 0.2 mm/min, 压缩试样尺寸 Φ8 mm×20 mm。

2 结果与分析

2.1 Zn 元素对机械合金化生成粉末的影响

图 1 为机械合金化后混合粉末的 XRD 图谱。由图可知, 各衍射峰分别对应 Mg、Sn、Zn, 以及 Mg₂Sn 相。弱的 Sn 峰表明, 经长时间球磨, Mg 与大部分的 Sn 发生了化合反应。但无论 Zn 含量如何, 未发现含 Zn 化合物的存在以及 Mg 衍射峰的偏移。这说明 Zn 仍以单质的形式存在于混合粉末中。

2.2 Zn 元素对热压烧结块体材料的影响

Mg-25Sn-xZn 热压烧结块体材料的 XRD 图谱如

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51374047); 江苏省自然科学基金(BK20181162); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT18LAB03)

作者简介: 王 蓉, 女, 1995 年生, 硕士生, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706114, E-mail: wangrong.0707@mail.dlut.edu.cn

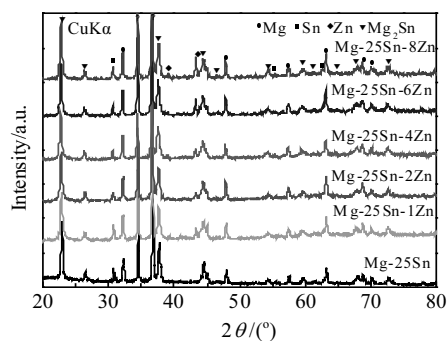


图1 Mg-25Sn-xZn 机械合金化态 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mg-25Sn-xZn mixture powders prepared by mechanical alloying

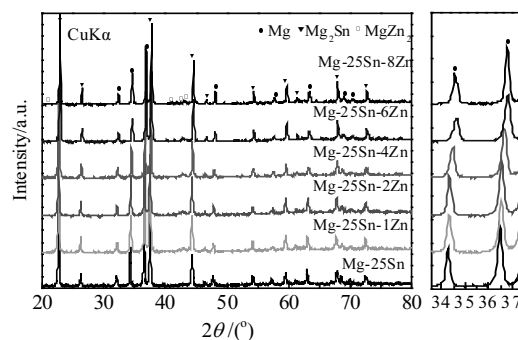


图2 Mg-25Sn-xZn 烧结态 XRD 图谱以及局部放大图

Fig.2 XRD patterns of Mg-25Sn-xZn bulk materials prepared by hot-press sintering and local magnification

图2所示。与图1相比,Sn峰完全消失,促使 Mg_2Sn 相衍射峰强度有所增强。与机械合金化类似, Mg_2Sn 峰强与Zn添加量无关。

与Sn一样,烧结态材料中Zn峰也消失了。随Zn含量的增加,对应于 MgZn_2 相衍射峰先是在 43.0° 附近,而后在 20.7° 、 40.9° 、 42.2° 附近出现并增强。与机械合金化不同,随着Zn含量增加,Mg衍射峰发生较为明显的右偏移,表明Mg晶格受到置换小原子Zn和 MgZn_2 析出物的影响不断加剧。

图3为Mg-25Sn-xZn合金烧结态SEM照片。根据XRD(图2)和EDS分析,Mg-25Sn-xZn合金组织主要由黑色Mg基体和白色 Mg_2Sn 颗粒相组成。前期

工作表明^[8],白色相实为以 Mg_2Sn 为主的Mg+ Mg_2Sn 的机械混合物。 Mg_2Sn 相来源于2个过程:大部分生成于机械合金化过程;此外,少量球磨残留的Sn在热压烧结过程中也最终转变成 Mg_2Sn 。随着Zn的添加,Mg+ Mg_2Sn 混合物的尺寸有减小的趋势。这可能是不参与化合反应的Zn粉在一定程度上起到了球磨分散剂作用的缘故。由于衬度相近、数量少,在图3中很难将 MgZn_2 相从 Mg_2Sn 颗粒中区分开来。

图4为Mg-25Sn-xZn中Mg、Sn、Zn等元素电子探针(electron-probe microanalyzer, EPMA)面分析及背散射电子图像(backscatter electron image, BEI)。对比Mg元素和Sn元素浓度分布图可以看出,BEI图

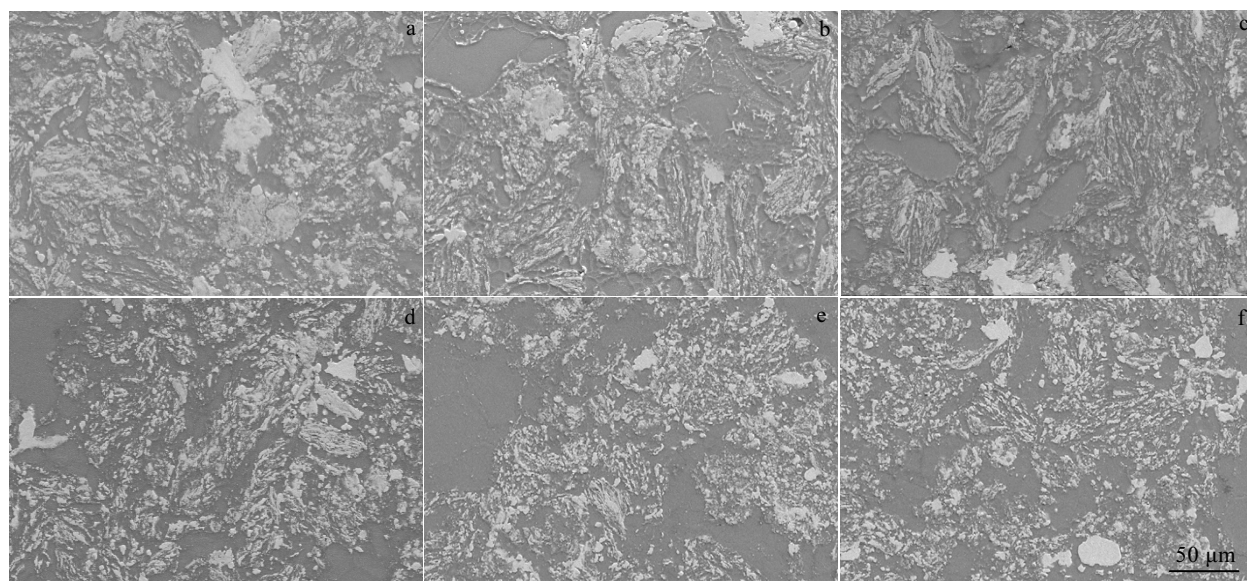


图3 Mg-25Sn-xZn 烧结态的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Mg-25Sn-xZn bulk materials prepared by hot-press sintering: (a) Mg-25Sn, (b) Mg-25Sn-1Zn, (c) Mg-25Sn-2Zn, (d) Mg-25Sn-4Zn, (e) Mg-25Sn-6Zn, and (f) Mg-25Sn-8Zn

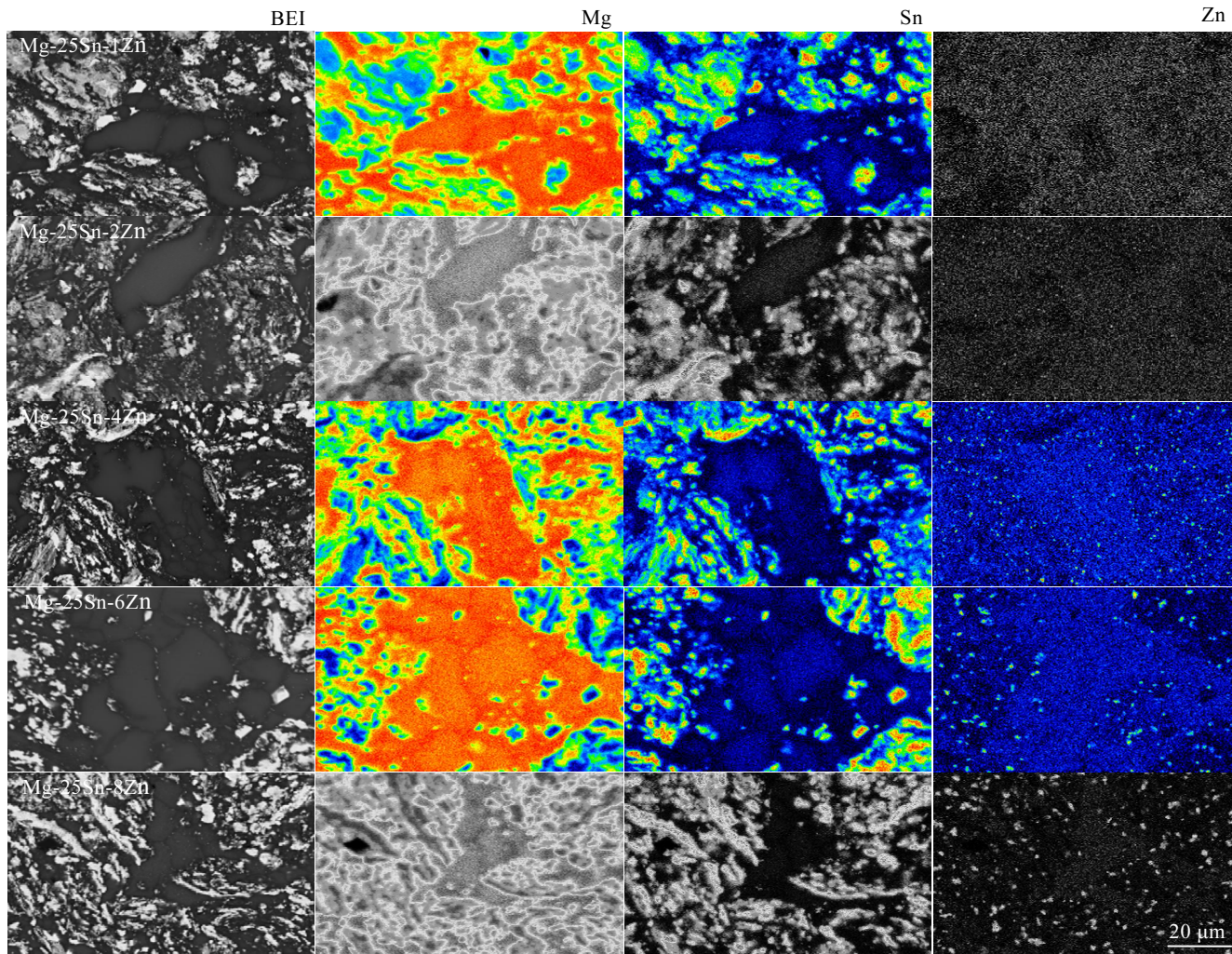


图 4 Mg-25Sn-xZn 中 BEI 图像及 EPMA 元素面分析

Fig.4 BEI images and EPMA element mapping of Mg-25Sn-xZn

像中亮白色以及灰色区域为 $\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Sn}$ 混合物：亮白色区域图以 Mg_2Sn 为主体，灰色区域 Mg 的含量更高些；BEI 中黑色区域则基本为 Mg 。少量添加（1%，质量分数）时， Zn 元素基本是以固溶态形式存在于 Mg 基体中，而在 $\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Sn}$ 区域含量相对偏低些。添加 2% 的 Zn 时，组织中 Zn 开始发生聚集并形成细小弥散的亮色质点。结合图 2 XRD 分析可知，该含 Zn 质点对应于 MgZn_2 相。随着 Zn 含量的进一步增加（4%~8%），可以观察到 MgZn_2 相渐渐长大成颗粒状。

热压烧结温度（550 $^{\circ}\text{C}$ ）已超过 $\text{Mg}-\text{Zn}$ 共晶温度和 Zn 的熔点，因此材料内部在高 Zn 区域会造成局部熔化，这有利于烧结致密度的提高。烧结后随炉冷却过程中，局部熔化点则依附原始 Mg 晶粒形成 $\text{Mg}-\text{MgZn}_2$ 离异共晶体；另外，由于 Mg 晶界处较大的能量起伏和成分起伏，因此该区域也为 MgZn_2 平衡相的择优形核位置。进一步降温时，从过饱和 Mg 中

析出的 Zn 会不断促进这些 MgZn_2 相的长大。因此， MgZn_2 相的分布与 Mg 晶界具有很好的重合性，而 Mg 晶粒内部则几乎不存在 MgZn_2 相。此外，热压烧结的高温也会促使 Sn 的熔化和部分 Mg_2Sn 与 Sn 的逆共晶反应（即 $\text{Mg}_2\text{Sn}+\text{Sn}\rightarrow\text{L}$ ），分布在此区域的 Zn 更易聚集，因此出现 Mg_2Sn 与 MgZn_2 相伴分布的现象。

2.3 Mg-25Sn-xZn 块体材料的力学性能和断口分析

引入的 Zn 元素可以通过 Zn 元素的固溶强化^[10]和 MgZn_2 相沉淀强化^[11,12]来改善 $\text{Mg}-25\text{Sn}$ 基体的性能。由图 3、图 4 可知，随 Zn 含量的增加， Mg_2Sn 相的分散性和 MgZn_2 相的数量、尺寸不断得到改善和提高。这使得 $\text{Mg}-25\text{Sn}$ 块体材料的硬度和强度均呈现出增长的趋势，并在 Zn 含量为 6% 时达到峰值（显微维氏硬度 1.60 GPa、屈服强度 388 MPa、抗压强度 497 MPa）、断裂应变为 7.5%（表 1）。继续增加 Zn 含量（8%）， MgZn_2 相的进一步粗化使得硬度、强度均开

始下降。材料的断裂应变也呈现同一趋势,但其最佳值(10.8%)则对应于 4%的 Zn 添加量。这说明,相对强度来说,压缩时裂纹萌生对 MgZn_2 相的尺寸更加敏感。

图 5 为 Mg-25Sn-xZn 合金的压缩断口形貌。Mg-25Sn-xZn 合金试样压缩时,主断裂面与测试轴呈约 45°角,且含有大量二次裂纹。断口表面(包括二次裂纹)上分布的大量颗粒物说明裂纹源是 Mg_2Sn 、 MgZn_2 与 Mg 的界面位置。Mg-25Sn 合金中相对软的 Mg 晶粒在剪切磨损的作用下,显示出明显的犁沟状划痕。在 Zn 元素固溶强化作用下, Mg-25Sn-4Zn 和 Mg-25Sn-6Zn 中基体 Mg 得到一定的硬化,犁沟减轻,并主要呈台阶状。

表 1 Mg-25Sn-xZn 合金硬度、压缩力学性能

Table 1 Mechanical properties of Mg-25Sn-xZn alloys

Alloy	Hardness, HV/GPa	0.2%CY S/MPa	UCS/MPa	Strain/%
Mg-25Sn	0.94	271	404	9.0
Mg-25Sn-1Zn	1.01	270	423	9.1
Mg-25Sn-2Zn	1.05	277	437	9.3
Mg-25Sn-4Zn	1.28	322	489	10.8
Mg-25Sn-6Zn	1.60	388	497	7.5
Mg-25Sn-8Zn	1.30	334	480	7.3

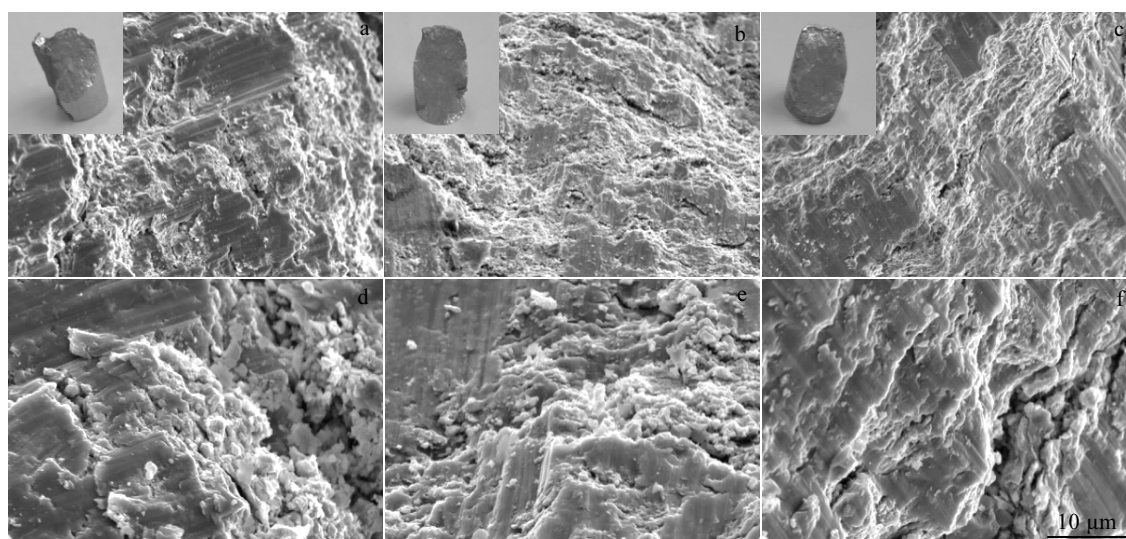


图 5 Mg-25Sn-xZn 合金断口形貌

Fig.5 SEM images of fracture surface of Mg-25Sn-xZn alloys: (a, d) Mg-25Sn, (b, e) Mg-25Sn-4Zn, and (c, f) Mg-25Sn-6Zn

3 结 论

1) 在 Mg-25Sn-xZn 体系的机械合金化过程中, Zn 元素不参与化合反应。但在引入一定含量 Zn 可起到球磨分散剂作用,进而降低了 $\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Sn}$ 混合物的尺寸。

2) 除固溶外,烧结态 Mg-25Sn-xZn 中 Zn 完全转变成 MgZn_2 相。随 Zn 含量的增加, MgZn_2 相的尺寸逐步增大。Mg 晶界和 Mg_2Sn 周围是 MgZn_2 相的择优分布位置。

3) Zn 元素引入显著改善了 Mg-25Sn 合金的力学性能。其中,添加 6%Zn(质量分数)的 Mg-25Sn 合金综合性能最优:显微维氏硬度 1.60 GPa、屈服强度 388 MPa、抗压强度 497 MPa、断裂应变 7.5%。

参考文献 References

- [1] Hou C H, Qi F G, Ye Z S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 744: 138 933
- [2] Wang Y J, Peng J, Zhong L P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 234
- [3] Tang W N, Park S S, You B S. *Materials and Design*[J], 2011, 32: 3537
- [4] Liu C Q, Chen H W, He C *et al.* *Materials Characterization*[J], 2016, 113: 214
- [5] Sasaki T T, Oh-ishi K, Ohkubo T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 530: 1
- [6] Chen Y A, Jin L, Song Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 612: 96
- [7] Hono K, Mendis C L, Sasaki T T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2010, 63: 710

- [8] Fang Canfeng(房灿峰), Wen Zhiheng(闻志恒), Hao Hai(郝海) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1719
- [9] Wu Youfang(吴友芳), Meng Linggang(孟令刚), Fang Canfeng(房灿峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 581
- [10] Wang P Q, Guo E Y, Wang X J *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7: 456
- [11] Chen Y A, Wang Y, Gao J J. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 740: 727
- [12] Mahallawy N E, Diaa Ahmed A, Akdesir M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 680: 47

Effect of Zn on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-25Sn Alloys

Wang Rong¹, Fang Canfeng^{1,2}, Xu Zunyan¹, Wang Yinyang¹, Zhong Chongyu¹

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Dalian University of Technology Jiangsu Research Institute Co., Ltd, Changzhou 213164, China)

Abstract: Mg-25Sn-xZn alloys were prepared by mechanical alloying and hot-press sintering methods with Mg powders, Sn powders and Zn powders as raw materials. The effects of the Zn content on microstructures and mechanical properties of the Mg-25Sn alloys were studied. The results show that Zn does not participate in the alloying reaction in the mechanical alloying process of Mg-25Sn-xZn system, but the addition of Zn reduces the size of Mg+Mg₂Sn mixture. The Zn in the sintered Mg-25Sn-xZn is completely transformed into MgZn₂ phase except the solution. And with the increase of the Zn content, the size of MgZn₂ phase gradually increases. MgZn₂ phase is preferentially distributed along Mg grain boundary and around Mg₂Sn particle phase. When the Zn addition is 6wt%, the Mg-25Sn alloy exhibits excellent mechanical properties, its hardness, yield strength, fracture strength and strain are 1.60 GPa, 388 MPa, 497 MPa and 7.5%, respectively.

Key words: magnesium alloy; mechanical alloying; hot-press sintering

Corresponding author: Fang Canfeng, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706114, E-mail: fcf@dlut.edu.cn