

Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响^①

孙扬善 翁坤忠 袁广银

(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

摘要 研究了 Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响。研究表明, 纯镁中加入 Sn 后能使纯镁铸锭中粗大的柱状晶转化为均匀的等轴晶, 并有效地细化晶粒, 同时在显微组织中形成具有立方 C1 结构的 Mg₂Sn 颗粒相。由于 Mg₂Sn 颗粒相显微硬度和熔点高, 热稳定性好, 因而对基体具有有效的弥散强化作用, 提高了 Mg-Sn 二元合金的室温及高温强度。在 Mg-9Al-0.8Zn 基合金中加入少量的 Sn 便能有效地提高合金的耐热性, 而加入过多的 Sn 反而会导致合金高温强度下降。

关键词 镁合金 锡 力学性能

中图法分类号 TG146.22

近 10 年来, 镁合金在许多工业领域中的应用呈现良好的发展前景^[1, 2]。以汽车工业为例, 为了节约能源, 提高效率, 汽车制造商都设法减轻汽车自重, 利用镁合金是汽车轻量化的有效途径。90 年代以来, 世界上汽车镁合金的用量每年以 25% 的速度增长^[3]。目前限制镁合金进一步推广应用的主要障碍之一是它的耐热性差, 在温度超过 100 °C 后, 一般镁合金的强度和抗蠕变性能都大幅度下降, 因此, 开发新型耐热镁合金是这个领域中的一个重点研究方向。最近有文献报道, 在镁合金中加入第 IV, V 族元素(Sn, Pb, Bi, Sb 等)对提高合金的室温和高温强度有益^[4]。本文研究了第 IV 族元素 Sn 对铸造镁合金显微组织和力学性能的影响。

1 实验方法

实验用的 10 种合金均用井式坩埚炉熔炼, 其成分列于表 1 中。表中的 10 种合金分为两个系列: 前 5 种以 MS 表示, 是指在纯镁(MS0)中加入不同量的 Sn, 用以研究 Mg-Sn 二元合金的组织 and 性能; 而后 5 种以 MAS 表

示, 它们是在 Mg-9Al-0.8Zn(MAS0)三元合金中加入不同含量的 Sn。Mg-9Al-0.8Zn 是目前工业上应用最广的铸造镁合金 AZ91(美国牌号)的基本成分。配制 MAS 系列 5 种合金的目的是研究 Sn 对 Mg-9Al-0.8Zn 三元合金力学性能和显微组织的影响。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys (%)

Alloy No.	Composition				
	Al	Zn	Sn	Mg	Impurities
MS0	-	-	-	99.8	< 0.20
MS1	-	-	1.0	Balance	< 0.20
MS2	-	-	2.0	Balance	< 0.20
MS3	-	-	3.0	Balance	< 0.20
MS4	-	-	4.0	Balance	< 0.20
MAS0	9.0	0.8	-	Balance	< 0.20
MAS0.5	9.0	0.8	0.5	Balance	< 0.20
MAS1	9.0	0.8	1.0	Balance	< 0.20
MAS2	9.0	0.8	2.0	Balance	< 0.20
MAS3	9.0	0.8	3.0	Balance	< 0.20

为了防止熔炼过程中镁的氧化, 采用熔剂 RJ-2 作为保护介质。铸型采用水冷铜模, 铸锭尺寸为 $d95.0 \text{ mm} \times 100.0 \text{ mm}$ 。在切取试样前, 铸锭先在 400 °C 均匀化退火 24 h。片状拉

① 收稿日期: 1997-12-01; 修回日期: 1998-02-02 孙扬善, 男, 53 岁, 教授, 博士生导师

伸试样从铸锭心部切取, 试样标距为 15.0 mm × 3.5 mm × 2.0 mm。试验前, 两个系列的合金都进行了时效处理。MS 系列的时效工艺为

(1) 400 °C, 15 h, 水淬;

(2) 150 °C, 24 h, 空冷。

MAS 系列的时效处理采用金属手册中的 T₄ 工艺, 即

(1) 420 °C, 24 h;

(2) 室温时效 15 d。

试样的室温和高温拉伸试验均在 WD-10 型电子万能试验机上进行。各合金的显微组织采用光学显微镜和扫描电镜(SEM) 观察, 并采用透射电镜(TEM) 观察试样颗粒相的形貌。对合金中组成相的结构则采用电子衍射(ED) 和 X 射线衍射(XRD) 方法鉴别。

2 实验结果

2.1 显微组织

金相观察结果显示, 在 Mg 中加入 Sn 以后, 铸锭组织发生了显著变化。在本文的铸造工艺条件下, 纯镁(MS0) 的铸锭组织完全由柱状晶(穿晶) 组成, 如图 1(a) 所示。无论在铸锭的边缘或是心部, 均未观察到等轴晶。随着 Sn 的加入, 铸锭心部出现等轴晶, 且粗大的柱状晶逐渐由形貌比较规则的枝晶所取代。图 1(b) 和 1(c) 分别是合金 MS3 铸锭截面上靠边缘和中心部位的显微组织。

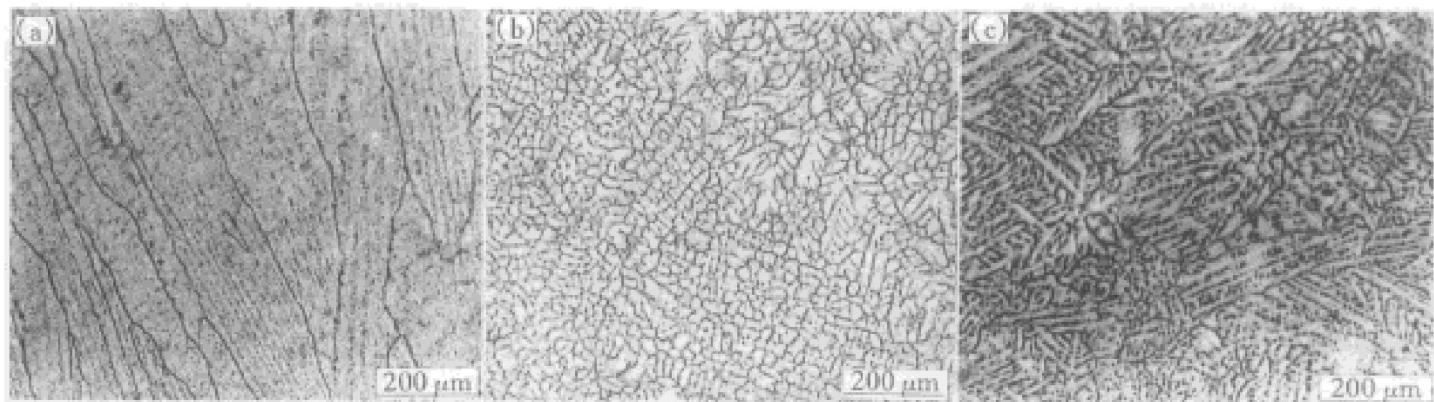


图 1 合金铸锭的显微组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast MS alloys

(a) —MS0; (b) —MS3, edge of ingot; (c) —MS3, centre of ingot

MS 系列合金经均匀化退火后, 显微组织中的枝晶消失。除 MS0 外, 其它 4 种 MS 合金中均可观察到弥散分布的颗粒。尤其在试样经时效处理后, 颗粒相均匀地从基体中析出, 且主要分布在晶界上, 如图 2(a) 所示。颗粒相的数量随 Sn 含量的增加而增多。图 2(b) 是颗粒相的 TEM 暗场像。从图可知颗粒相的尺寸在 10~ 100 nm 之间。电子衍射分析表明, MS 系列合金中的颗粒相具有立方的 C1 结构(反 CaF₂ 结构), 图 3 是沿颗粒的 [112] 和 [011] 方向的电子衍射花样。根据合金的成分和 Mg-Sn 二元相图^[5] 可知, 这些颗粒是 Mg₂Sn 二元系中的 Mg₂Sn 相。

和 MS 系列不同, 在 MAS 系列中 Sn 的加入并未引起合金铸态组织的明显变化。5 种合金均呈典型的亚共晶组织, 如图 4 所示。但是时效后各合金的显微组织有显著的区别。对于不含 Sn 的 MAS0, 显微组织仍由基体 Mg 和共晶体组成, 但在含 Sn 各合金中却出现了弥散分布的颗粒相, 如图 5 所示。随 Sn 含量的增加, 合金中颗粒相的数量增多。

为了鉴别 MAS 系列合金中共晶组织和颗粒相的结构, 本文分别用 ED 和 XRD 对试样进行了相分析。结果表明网状共晶体中除 Mg 基体外, 另一相是 Mg₁₇Al₁₂, 而在含 Sn 的合金中, 由于时效而产生的颗粒相是 Mg₂Sn, 图 6 是 MAS3 合金的 XRD 谱。

2.2 力学性能

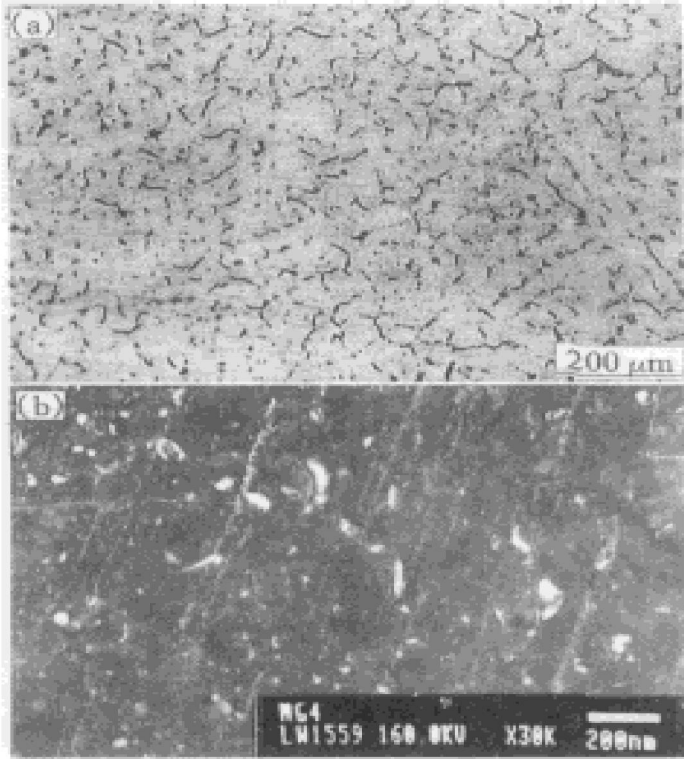


图2 MS3合金时效后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of aged MS3 alloy

- (a) —Precipitates on grain boundaries;
- (b) —Morphology and diameter of precipitates

对经时效处理后的MS系列合金试样的拉伸试验表明, Sn的加入对Mg的力学性能产生了显著的影响。图7(a)是MS系列合金的室温拉伸性能和Sn含量的关系曲线。由图可见随Sn含量的增加, 合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗拉强度 σ_b 上升, 且在Sn含量达3%时达到峰值。但试样的延伸率却随Sn含量的增加而有所下降。

Sn对镁的强化作用并不因为温度的升高而消失, 图7(b)和图7(c)分别是MS合金的150℃和250℃拉伸性能和Sn含量的关系曲线。从图可见, 在高温下合金强度随Sn的变化趋势和室温基本一致, 都在Sn含量为3%时达到峰值。在250℃时Mg-3Sn(MS3)合金的强度比MS0(纯镁)高100%。

在MAS0(Mg-9Al-0.8Zn)合金中, 加入Sn同样也导致合金强度的上升。图8(a)和(b)分别是在室温和150℃温度下MAS合金中Sn含量和拉伸性能的关系曲线。从图可见在室温下

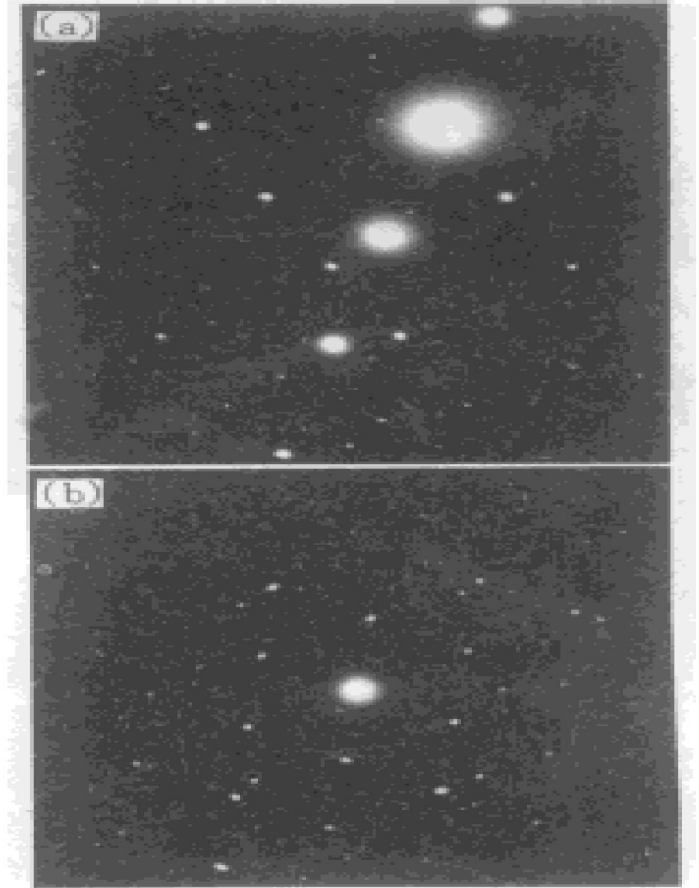


图3 MS合金中颗粒相的电子衍射花样

Fig. 3 Electron diffraction patterns of precipitates of MS alloys

- (a) —[112]; (b) —[011] zone axis

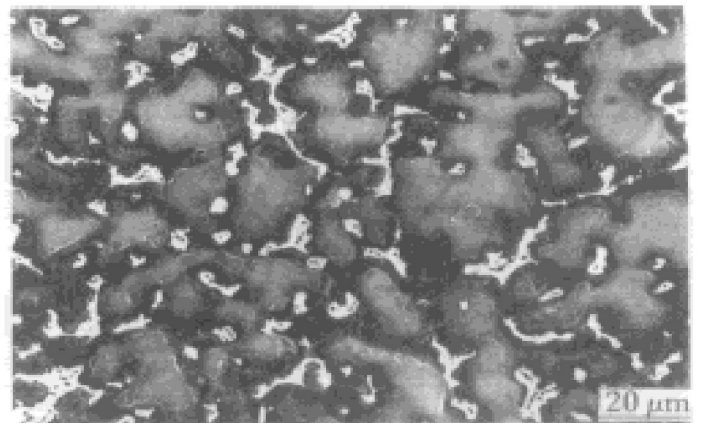


图4 MAS合金的铸态组织

Fig. 4 Microstructure of as-cast MAS alloy

Sn对MA合金的强化作用不是非常显著, 随Sn含量的增加, 合金强度有所提高, 但上升的幅度不大。而温度为150℃时, Sn的强化作用变得十分突出。尤其值得注意的是强度的峰值出现在含Sn量仅为0.5%的MAS0.5, 它的屈

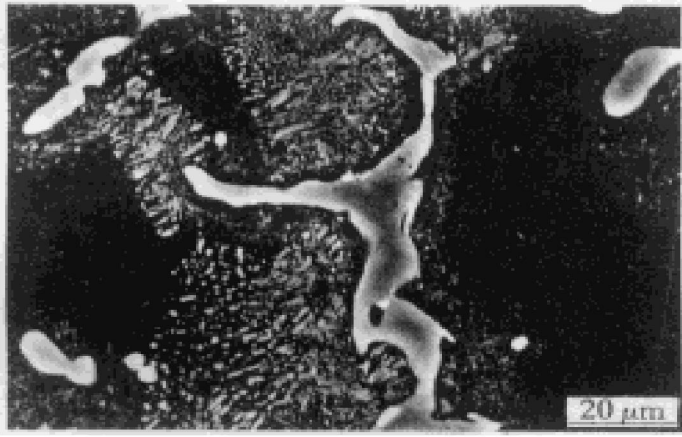


图5 MAS2合金时效后的显微组织

Fig.5 Microstructure of MAS2 alloy aged

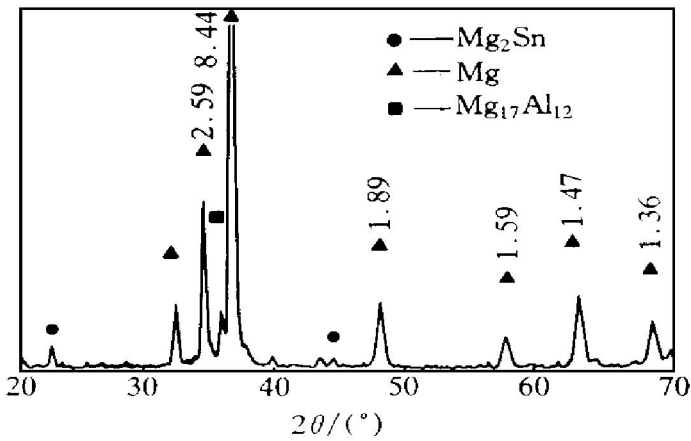


图6 MAS3合金的X射线衍射谱

Fig.6 XRD pattern of MAS3 alloy

服强度(150 °C)是不含Sn的MAS0的200%，这说明在Mg-9Al-0.8Zn这个最常用的工业铸造镁合金中，加入少量的Sn可以显著改善合金的高温力学性能。此外，当Sn含量低于3%时，Sn的加入还导致合金室温塑性的改善。

3 分析与讨论

根据Mg-Sn二元相图^[5]，Sn在镁中是可固溶的。在温度为561 °C时，溶解度达最大值14.8%，但随着温度下降，溶解度也大幅度降低。在200 °C时降至0.45%，因此Sn在镁中是一个典型的具有沉淀强化作用的元素。本文的MS系列合金中，含Sn量都超过0.45%，因而显微组织中出现Mg₂Sn相，这是和Mg-Sn相图相符合的。具有立方C1结构的Mg₂Sn

相显微硬度高，熔点为778 °C，远高于镁基体，是一种比较理想的强化相。虽然本文的电子衍射分析并没有发现在镁基体和Mg₂Sn颗粒的低指数晶面之间存在简单的位向关系，但是在150 °C和250 °C温度下，Mg₂Sn仍对基体具有显著的强化作用。这说明Mg₂Sn和基体之间的界面是稳定的。大量的Mg₂Sn颗粒分布于基体的晶界(图2(a))，可以有效地阻止在高温拉伸时晶界的滑移，从而使合金的耐热性能得到改善。

在工业镁合金中，Mg-Al-Zn是最重要的一个合金系，而以Mg-9Al-0.8Zn为基的AZ91合金是应用最广泛的一种铸造镁合金。据统计，它的用量约占90%^[6]。这种合金的主要优点是强度高，铸造工艺性能好，成本低。但是它也有一个严重的不足，即耐热性差。当使用温度超过150 °C时，其强度就大幅度下降。根据Mg-Al-Zn三元相图^[7]，室温下Mg-9Al-0.8Zn(MAS0)合金在δ(Mg) + γ(Mg₁₇Al₁₂)两相区。本文中MAS合金中的共晶体(图4)即为Mg₁₇Al₁₂，它并不呈现典型的片状或棒状共晶组织是因为合金中Al含量低，图4所示的实际上是非平衡凝固条件下形成的离异共晶^[8]。Mg₁₇Al₁₂相是MAS合金的主要强化相，由于它的熔点很低，(437 °C)，当温度升高时，很容易软化。此外，从Mg-Al二元相图^[5]可知，当温度高于120 °C时，随温度升高，Mg₁₇Al₁₂相在镁固溶体中的溶解度较大(溶解曲线斜率小)，这表明温度升高时，该相由于温度起伏很容易重新溶进基体，从而导致合金高温性能不稳定。而Sn加入MAS后形成了高熔点的Mg₂Sn颗粒相，根据Mg-Sn相图^[5]，在250 °C以下，该相在镁固溶体中的溶解度很小且溶解度随温度变化也极小，这表明Mg₂Sn颗粒相在低于250 °C的温度区间内稳定性较高，从而有效地强化了基体，增加了合金的热稳定性。

在MAS合金中，150 °C温度下合金的强度峰出现在Sn含量为0.5%(MAS0.5合金)处，进一步增加Sn含量反而导致强度下降。

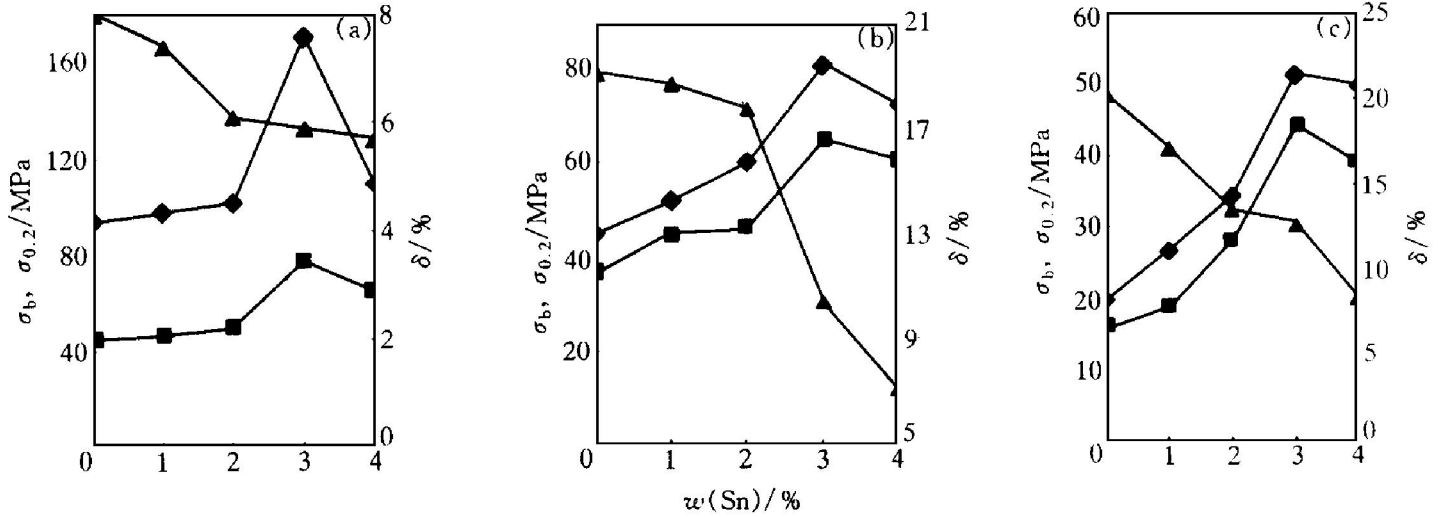


图 7 MS 合金的拉伸性能和 Sn 含量的关系曲线

Fig. 7 Variations of tensile properties vs Sn content in MS alloys

(a) —Ambient temperature; (b) —150 °C; (c) —250 °C

◆ — σ_b ; ■ — $\sigma_{0.2}$; ▲ — δ

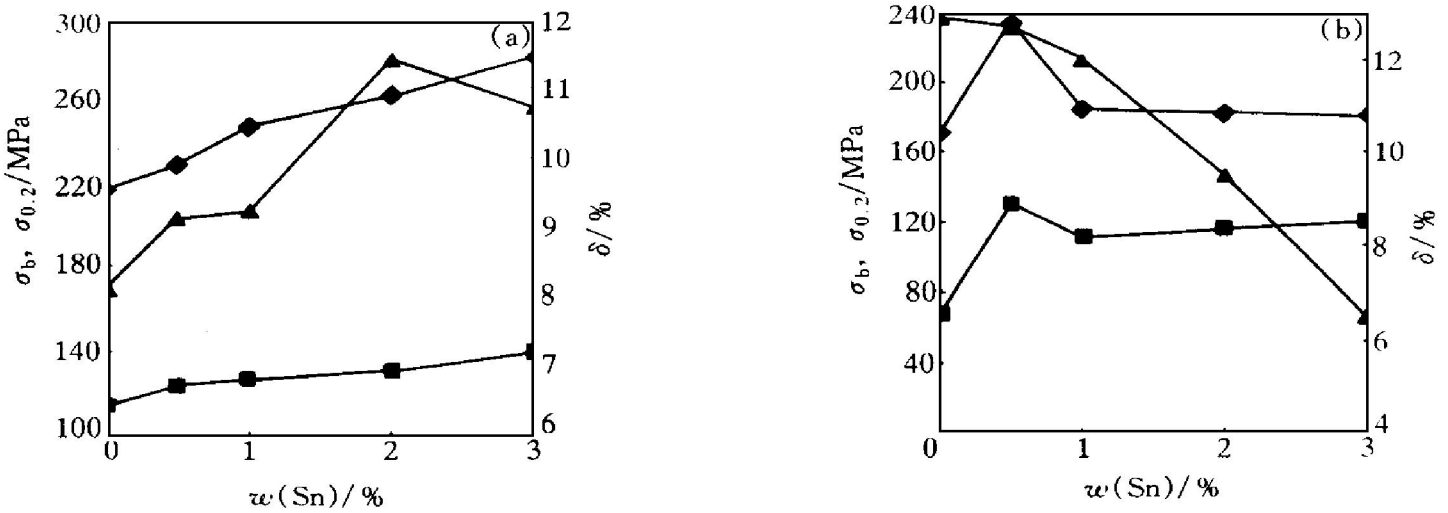


图 8 MAS 合金的拉伸性能和 Sn 含量的关系曲线

Fig. 8 Variations of tensile properties vs Sn content in MAS alloys

(a) —Ambient temperature; (b) —150 °C

◆ — σ_b ; ■ — $\sigma_{0.2}$; ▲ — δ

根据扩散相变理论, 沉淀颗粒的粗化速率和溶质原子的浓度相关, 溶质浓度越高, 颗粒粗化速率也越高, 因此过多地加入 Sn 会使 Mg_2Sn 颗粒粗化, 导致其高温强化作用的减弱。在 Sn 含量为 0.5% 出现的这个强度峰意味着在 MA 合金中只需加入少量的 Sn 就可有效地改善合金的耐热性能。由于 Sn 加入量少, 不会明显导致合金成本的提高。其次, Sn 加入量越少, 对合金的塑性影响也越小。从图 8 可见 MAS0

和 MAS0.5 合金在室温和 150 °C 的延伸率基本相当。因此 Sn 对改善 Mg-Al-Zn 合金的综合性能和开发新型的镁基合金都有重要的实际意义。

4 结论

(1) 在镁中加入 Sn 能有效地改善铸锭组织, 并在显微组织中形成具有立方 C1 结构的 Mg_2Sn 颗粒相。

(2) Mg-Sn 二元合金的强度随 Sn 含量的增加而上升, 并在 Sn 含量为 3% 时达到最大值, 但是 Sn 增加也导致合金塑性的下降。

(3) 在 Mg-9Al-0.8Zn 合金中加入微量的 Sn 能有效地提高合金的耐热性, 但是过多的 Sn 加入反而会导致合金高温 (> 100 °C) 强度的下降。

REFERENCES

- 1 Lasner D R and Kiponros G T. JOM, 1995, 7: 17.
- 2 Robert E and Brown. Light Metal Age, 1996, 54(7-8): 50-56.
- 3 Luo A, Renaud J, Nakatsugawa I *et al.* JOM, 1995, 7: 28.
- 4 Pekguleryuz M O and Avdesian M M. Light Metals, (in Japanese), 1992, 42(12): 679.
- 5 Yu Jue(虞觉), Yi Wenzhi(易文质), Chen Bangdi(陈邦迪) *et al.* Diagrams of Binary Alloys(二元相图集). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 452.
- 6 Luo A and Pekguleryuz M O. J Mater Sci, 1994, (29): 5259-5271.
- 7 Baker H. ASM Handbook 3(Alloy Phase Diagram). ASM International, 1992: 3-19.
- 8 Hu Gengxiang(胡庚祥) and Qian Miaogeng(钱苗根). Metallography(金属学). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980: 188.

EFFECTS OF Sn ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS

Sun Yangshan, Wen Kunzhong and Yuan Guangyin
*Department of Materials Science and Engineering,
 Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China*

ABSTRACT Effects of Sn addition on the microstructure and mechanical properties of magnesium alloys were studied. Results showed that the Sn addition to magnesium modifies the microstructure of magnesium ingot and causes the formation of Mg₂Sn precipitates with C1 cubic structure. The strength of Mg-Sn alloy has increased at both ambient and elevated temperatures due to the high micro-hardness and melting point as well as the high thermal stability of the precipitates. In the ternary alloy of Mg-9Al-0.8Zn small amount addition of Sn results in significant improvement of heat-resistance. However, the excessive Sn addition to Mg-9Al-0.8Zn leads to the decrease of the strength at elevated temperature.

Key words magnesium alloy Sn mechanical property

(编辑 黄劲松)