

Sr 含量对 Mg-7Sn-4Al-2Zn 合金微观组织和力学性能的影响

韩 宝, 杜志强, 张挨元, 刘 江, 王 瑞, 刘跃辉

(内蒙古第一机械集团有限公司, 内蒙古包头 014030)

摘要: 采用OM、SEM、XRD、DTA和材料力学性能试验机研究了Sr含量对Mg-7Sn-4Al-2Zn-xSr ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$)合金组织、相组成、熔化行为、常温和高温力学性能的影响。结果表明: 铸态Mg-7Sn-4Al-2Zn合金主要由 α -Mg、 Mg_2Sn 以及 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相组成。加入适量的Sr后, 合金中形成了弥散分布的SnMgSr相并细化了组织。当Sr含量为3wt%时, 合金表现出最佳的常温和高温力学性能, 合金的室温抗拉强度和伸长率分别为197 MPa和5.6%; 合金的高温(200 °C)抗拉强度和伸长率分别为173 MPa和8.6%。合金的常、高温力学性能的提高主要归因于晶粒细化和第二相弥散强化。

关键词: Mg-Sn合金; 显微组织; 力学性能; 晶粒细化

镁合金是迄今在工程应用中最轻的金属结构材料^[1]。镁合金具有比强度高、比刚度、良好的减振性、导热性、切削加工性和回收性、尺寸稳定等优点, 得到广泛应用, 被称为21世纪的“绿色”工程材料^[2-4]。因此, 作为最轻的结构材料, 镁合金的研究和应用越来越受到关注。但是镁合金的抗腐蚀性尤其是电化学抗腐蚀性差, 抗疲劳和抗高温蠕变性能差, 则是限制其应用进一步扩大的障碍^[5]。在晶界析出细小而弥散的析出相, 增大晶粒尺寸以及形成高熔点的析出相是提高镁合金高温性能的主要途径^[6]。

对于目前常用的Mg-Al、Mg-Zn等镁合金, Mg-7Sn合金的析出相 Mg_2Sn (fcc)具有较高的熔点(771.5 °C), 明显高于 $Mg_{17}Al_{12}$ (462 °C)、 $MgZn$ (347 °C)相的熔点。有研究认为, Mg-Sn合金系统表现出一定的高温抗蠕变性能^[7]。同时, Sn是非常低廉的合金元素。Sn可以通过固溶强化来提高强度。此外, Sn在 α -Mg中的溶解度随温度的降低而急剧下降, 通过时效可以进一步提高力学性能。另外, 加入Sr可以细化Mg-Al铸态合金的微观组织和改善在室温或较高温度的力学性能^[8]。

本试验以金属模具浇注的Mg-7Sn-4Al-2Zn-xSr镁合金为研究对象, 利用普通铸造方法, 研究不同Sr含量(1%、3%、4%和5%)对Mg-7Sn-4Al-2Zn 镁合金显微组织及力学性能的影响。

1 试样制备与试验方法

本试验所用合金采用工业镁锭(99.5%)、铝锭(99.5%)、锌锭(99.5%)及锡锭(99.99%)、镱锭(99.5%)作为原材料, 在井式坩埚电阻炉中熔炼, 选用RJ-2作为覆盖剂和精炼剂。把镁、铝、锌和锡加入炉中, 当熔体温度达到720 °C时保温30 min, 加入Sr块并进行机械搅拌以混合均匀, 升温至760 °C保温30 min, 降温到740 °C精炼, 最后, 将熔液浇注到金属模具中。其中模具预热温度和原料的烘干温度均为200 °C。合金的成分及其熔炼覆盖剂成分见表1和表2。

用Leica DM2500 M XJ-16A型光学显微镜分析合金的显微组织, 并用HCT-2型微机差热分析仪和Y-2000型X射线衍射分析仪测定合金的熔点和相组成, 采用附

作者简介:

韩 宝(1987-), 男, 硕士, 主要研究方向为铸造工艺技术及铸造新材料、新方法。电话: 18647232782, E-mail: hbxc2018@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)08-0839-06

收稿日期:

2019-01-02 收到初稿,
2020-04-20 收到修订稿。

带Oxford型能谱仪(EDS)的JSU-6700F型扫描电镜(SEM)分析合金的微观组织形貌以及第二相的组成。用DNS100型电子万能试验机测试合金的抗拉强度,抗拉试样采用圆柱形试棒(图1),拉伸速度为0.5 mm/min。高温拉伸试验的保温时间为25 min,试验温度为200 ℃。

2 试验结果及分析

2.1 合金的铸态显微组织分析

根据Mg-Sn二元合金相图^[9],结合文献[8]的结论,得知TAZ742镁合金的铸态显微组织除初生 α -Mg固溶体外,还存在两种主要二元相,一种是立方结构的与 α -Mg共晶析出的 Mg_2Sn 相,大部分分布在 α -Mg相界,少量的 Mg_2Sn 是以离异共晶形式存在,可分布在晶界上;另外一种是具有简单斜方结构的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相,由于Zn含量较少,以固态存在于 α -Mg相中,生成相中很难检测到Zn。由于试验采用金属型浇注,冷却速度过快,远离平衡冷却条件,凝固过程中溶质来不及充分扩散,后凝固的 α -Mg中的溶质要比先凝固的溶质含量大,形成过饱和固溶体,故得不到平衡组织。

图2为TAZ742镁合金在不同Sr含量下的XRD图谱。由图2a可知,TAZ742镁合金的铸态组织由 α -Mg、 Mg_2Sn 以及 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相组成。图2b为Sr含量分别为1%、3%和5%合金的XRD图谱,从图中可以看出,随Sr加入量的增加, Mg_2Sn 相的波峰强度逐渐减小,甚至有些角度处消失。同时,Sr含量为3%和5%波谱相对1%滋生出多余波峰,说明当添加Sr为3%时,有新相产生。而且随Sr含量的增加,峰的强度增强,通过分析是出现了SrMgSn三元新相。所以,加入Sr以后,合金形成了SrMgSn三元新相,减少了 Mg_2Sn 相的生成。

图3a-f是添加不同Sr含量的TAZ742镁合金的铸态组织图。由图3a可以看出,在未添加Sr的TAZ742镁合金中,铸态合金组织主要是粗大的树枝晶。从图3b-f可以看出,合金元素Sr的加入,在很大程度上改变了合金的铸态组织形貌,Sr加入1%时(图3b),树枝晶明显减小,共晶相在初生 α -Mg相周围分布均匀。当加入量达到2%时,组织发生了显著的变化,合金中基体组织更加细化,具体表现为粗大的树枝晶基本消失。当Sr含量为3%时(图3d),基体中第二相,多呈点状或针状分布,结合XRD可知,Sr在凝固过程中形成SrMgSn相,占用了部分Sn,致使 Mg_2Sn 相数量逐渐减少并呈断续弥散状分布。当Sr加入量超过3%,达到4%、5%时,第二相的组织形貌进一步发生改变,含Sr相发生了偏聚,由细小针状变成粗大的棒状,Sr的加入量达到5%时更加明显。

表1 TAZ742-xSr合金成分

Table 1 Chemical composition of TAZ742-xSr alloys $w_B/\%$

试样编号	Sn	Al	Zn	Sr	Mg
1 [#]	7.1	4.1	1.8	0	余量
2 [#]	7.1	4.1	2.0	1.1	余量
3 [#]	7.0	4.1	2.0	2.0	余量
4 [#]	7.0	4.0	2.1	3.0	余量
5 [#]	7.2	4.1	1.9	4.4	余量
6 [#]	6.9	4.0	2.0	5.0	余量

表2 RJ-2型熔剂的化学组成

Table 2 Chemical composition of RJ-2 impregnant $w_B/\%$

主要成分				杂质含量 \leq				
MgCl ₂	KCl	BaCl ₂	CaF ₂	CaCl ₂	NaCl+CaCl ₂	不溶物质	MgO	H ₂ O
38~46	32~40	5~8	3~5	-	8	1.5	1.5	3

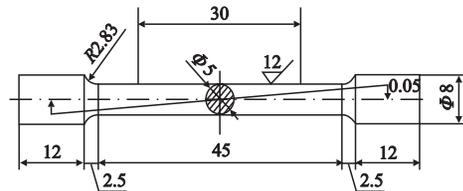
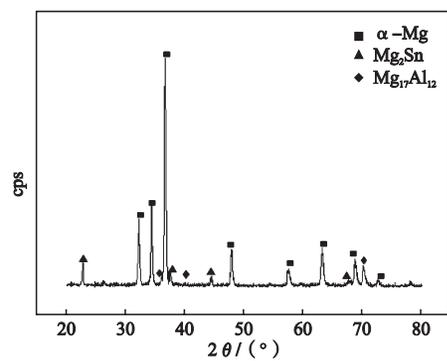
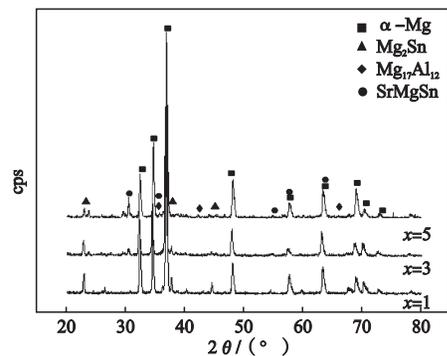


图1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tensile sample



(a) 无Sr



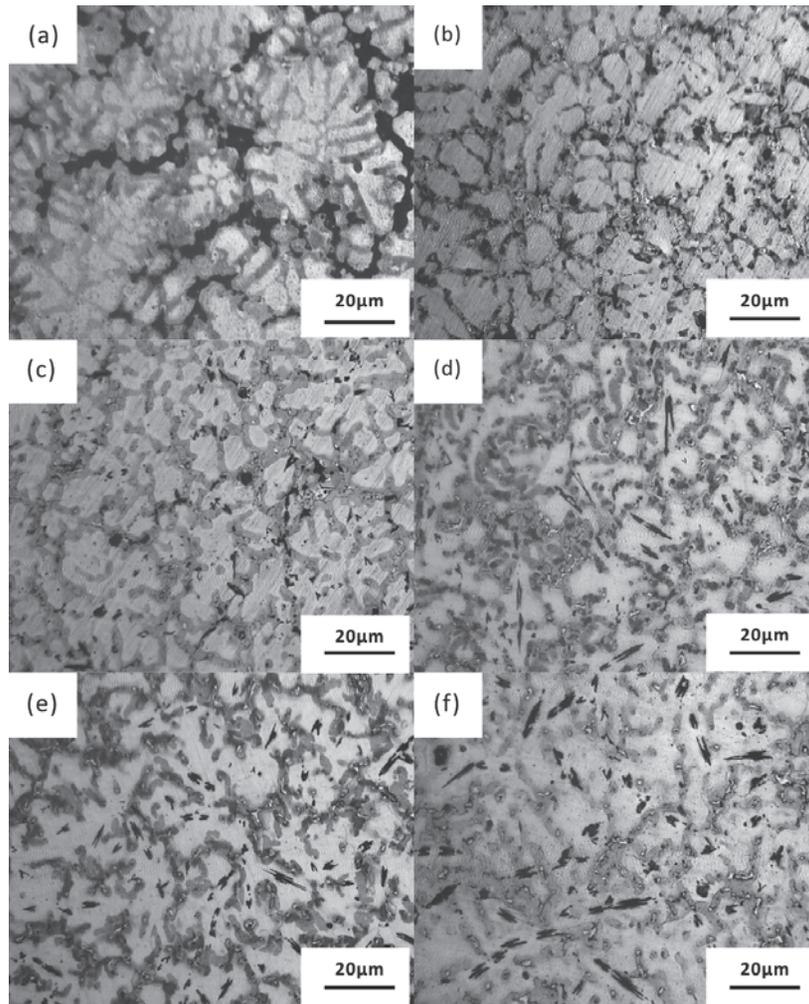
(b) 含Sr

图2 TAZ742-xSr镁合金的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of TAZ742 magnesium alloys

为了进一步观察 α -Mg相界处的第二相分布以及共晶组织, 图4给出了TAZ742镁合金在不同Sr含量下的SEM组织演变过程。由图4a可以看出, 未加Sr的TAZ742合金的显微组织由 α -Mg基体分布的Mg+Mg₂Sn共晶及Mg₁₇Al₁₂离异共晶组织组成。当Sr含量为1%时,

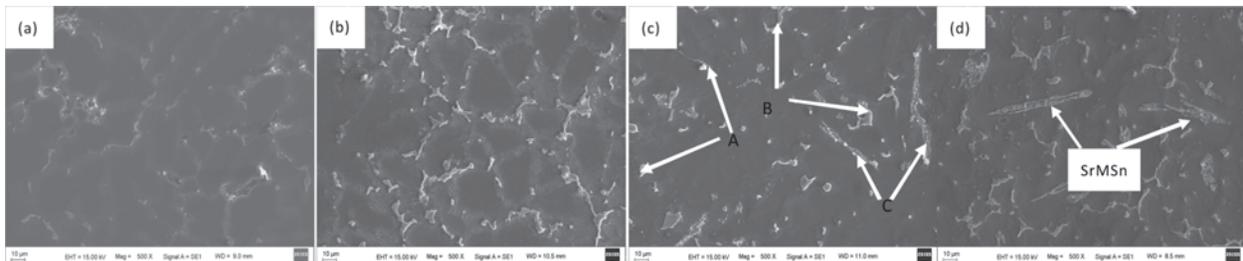
相颗粒数量也增加。Sr添加量为3%时, 析出相为点状或絮状, 同时有新的棒状物形成。当Sr含量增加到5%时, 棒状物增多、变大(图4d)。表3是对添加Sr含量为3%时, TAZ742镁合金的第二相A、B和C进行的能谱分析结果。EDS数据显示, 在棒状相上检测到大量Sr元素的存在, 在点状A或絮状B相处只有微量的Sr,



(a) 0Sr; (b) 1%Sr; (c) 2%Sr; (d) 3%Sr; (e) 4%Sr; (f) 5%Sr

图3 TAZ742镁合金在不同Sr含量下的显微组织

Fig. 3 Microstructures of TAZ742 magnesium alloy with different Sr additions



(a) 0Sr

(b) 1%Sr

(c) 3%Sr

(d) 5%Sr

图4 TAZ742镁合金在不同Sr含量下的显微组织

Fig. 4 Microstructures of TAZ742 magnesium alloy with different Sr additions

在A, B, C处都有大量的镁,说明有 α -Mg基体相。三处Zn的含量都比较少,基本不形成化合物,固溶到基体中和分布在晶界处。其中A处Sn元素和Sr元素都比较少,其为分布在基体上的 β -Mg₁₇Al₁₂相, B处检测到Sn和Sr元素较多,可能是分布在相界处的共晶Mg₂Sn和 β -Mg₁₇Al₁₂相。C处棒状结构中有大量的Sr元素,结合XRD分析和文献[10],棒状相为SnMgSr相。由于该相为领先相,充分与液态金属接触,可以横贯晶粒长大,同时该相的各元素含量可在一定范围内变化,由于Sr的扩散速度慢,且固溶度较小,所以添加更多的Sr元素可以富集在该相而促进其长大,因此随Sr含量的增加,SnMgSr相不断长大。

图5是Sr含量为3.0%时试样升温过程的DTA曲线。在曲线上有三个吸热峰,对应的温度分别为544℃、574℃和620℃,相应的相变过程分别为(α -Mg+Mg₁₇Al₁₂)共晶相、(α -Mg+Mg₂Sn)共晶相、 α -Mg相和SrMgSn相的熔化。上述结果表明:加入Sr后,合金中生成了热稳定性更高的含Sr相。

2.2 Sr对TAZ742镁合金力学性能的影响

图6是Sr对铸态TAZ742镁合金常温和高温抗拉强度的影响曲线。表4列出了试验合金在室温和200℃下的拉伸性能。由图6和表4可知,TAZ742合金的室温抗拉强度和屈服强度均比高温性能好。而适量Sr元素的加入,对试验合金的室温、高温拉伸性能都有明显的改善。且当Sr含量为3%时,试验合金的室温和高温性能均达到最大值,室温抗拉强度和屈服强度分别为197 MPa和165 MPa,伸长率为5.6%,高温拉伸性能为173 MPa和129 MPa,伸长率达到8.6%。当Sr元素的添加量 $\leq 4\%$ 时,有利于提高试验合金的拉伸性能。

由图6可知,由于高熔点Mg₂Sn和SrMgSn相的生成,合金的常温和高温性能很好。但图3e、f和图4d显示,过量的Sr会导致形成粗大的SrMgSn相。这些粗大的SrMgSn相可能促进了裂纹的萌生和扩展,并导致抗拉强度和延展性降低。这由图7得到了进一步证实,图7显示了不含Sr(图7a、b)和含3%Sr(图7c、d)合金分别在室温和高温拉伸断口的SEM形貌。如图7a所示,含不含Sr合金的拉伸断口解理面可以观察到台阶和河流的模式,有少量的韧窝。这表明该合金的拉伸断口特性是解理和准解理穿晶断裂,而在200℃下(图7b)可以明显观察到 α -Mg晶粒和液膜形貌为沿晶断裂方式。含Sr为3%合金常温断口(图7c),可看到大量的解理型断面而且合金的解理断裂面比较细。此外,从图7b可观察到,高温拉伸试验合金为沿晶断裂,且裂纹似乎容易沿粗大的SrMgSn粒子和 α -Mg基体的界面向处延伸,这可能导致高Sr含量合金有相对较差的力学性能。

表3 添加3%Sr后TAZ742合金的EDS能谱分析结果
Table 3 EDS results of TAZ742 magnesium alloy with 3%Sr addition at.%

位置	Mg	Sn	Al	Sr	Zn
A	53.54	0.25	28.07	0.004	7.54
B	70.19	9.96	12.57	0.59	6.69
C	67.41	21.45	1.59	9.13	0.42

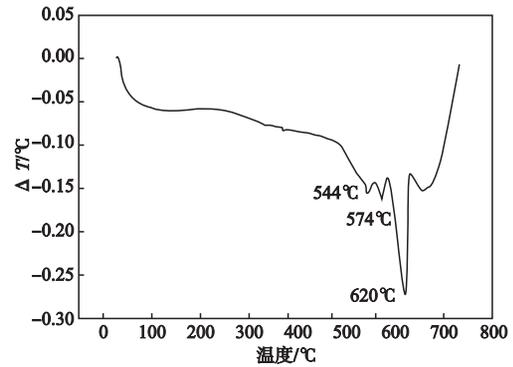


图5 试样差热分析曲线

Fig. 5 DTA curve of TAZ742-3Sr alloy

表4 试验合金的常高温力学性能
Table 4 Tensile properties of as-cast experimental alloys at room and elevated temperatures

合金	室温			200℃		
	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%
TAZ742	160	117	4.6	144	125	6.3
TAZ742+1Sr	168	139	4.9	158	127	7.2
TAZ742+2Sr	183	143	5.2	167	128	8.3
TAZ742+3Sr	197	165	5.6	173	129	8.6
TAZ742+4Sr	165	135	4.6	142	122	7.8
TAZ742+5Sr	140	124	4.0	136	117	7.1

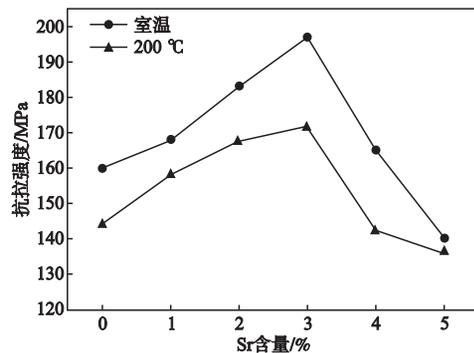
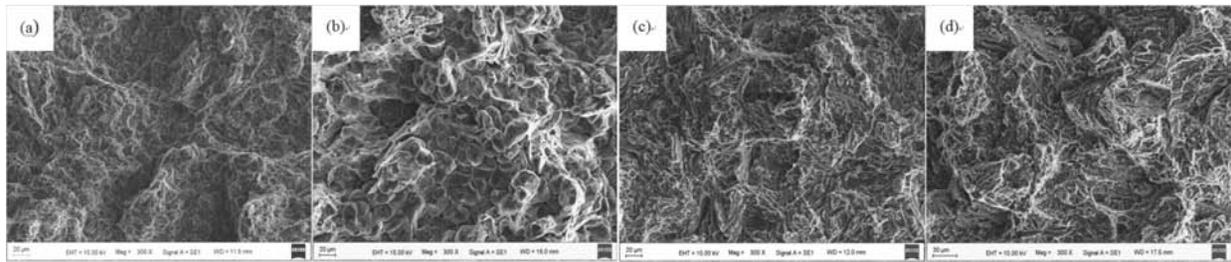


图6 TAZ742-xSr合金的抗拉强度

Fig. 6 Ultimate tensile strength of TAZ742-xSr alloys



(a) 1#合金 (25 °C)

(b) 1#合金 (200 °C)

(c) 4#合金 (25 °C)

(d) 4#合金 (200 °C)

图7 合金在室温和高温下拉升断口形貌

Fig. 7 Tensile fracture morphologies of as-cast alloys at room temperature and 200 °C

2.3 结果分析与讨论

根据含3% Sr合金DTA分析结果,在液态合金凝固的过程中,首先析出SnMgSr三元相,随后析出 α -Mg,随温度的降低, α -Mg晶核增多并长大。根据Mg-Sn二元相图,Sn在Mg中溶解度的最大值为14.8% (561 °C),随着温度的下降,溶解度大幅度降低,在200 °C降到0.45%以下,因此先结晶的 α -Mg固溶体中Sn含量小。随着温度降低会形成 Mg_2Sn ,分布在晶界处。根据Mg与Al和Zn相图可知,Al和Zn的溶解度相对Sn要高,剩余液相的成分到共晶点的成分,这时液相发生共晶反应,生成 α -Mg相和 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相,由于此合金为低Zn,大部分的Zn是以固溶态存在于 α -Mg相中及分布在晶界处,能增加Al在Mg合金中的溶解度,提高Al的固溶强化效果。比较试验结果,可以看出TAZ742镁合金显微组织和力学性能的变化与铈元素的加入有关。添加少量铈时,可以细化合金组织。由于铈原子为表面活性原子,密度很低,在镁合金中固溶度很小,且扩散较慢,易吸附富集在晶界处。所以,当加入少量合金元素Sr时,在生长的固/液界面前沿的扩散层内产生成分过冷,而Sr的扩散较慢限制了晶粒的生长;此外,Sr可依附在SnMgSr三元相上,促进SnMgSr相长大,直至最后形成贯穿晶粒棒状的脆性化合物,由于液固界面前沿剩余的Sr和Sn含量减少,从而对晶界处的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 Mg_2Sn 相的形态产生一定影响;Sr对Mg-Al系耐热镁合金还有细化晶粒作用,这主要是由于Sr为表面活性元素,在晶粒生长界面上形成含Sr的吸附膜,导致晶粒生长速率降低,使合金凝固时有更充足的时间产生更多的晶核^[12]。由试验数据可以看出,在Sr含量大于3%时,合金性能大幅下降,这是由于Sr抑制了第二相的形成和分布,大量的棒状物打断了第二相的连续分布。而当Sr含量小于3%时,含Sr相起到第二相强化作用,综合性能随着Sr的增加而增强。

合金组织的细化,合金的形变能力加强,在合金中的强化相也能有效阻碍位错的滑移而强化合金,从而极大提高合金的抗拉强度。另外, Mg_2Sn 相会与基

体有一定的共格关系,这种共格关系在一定范围内不仅提高材料的强度而且还会使位错穿过第二相提高材料的塑性^[14]。同时,第二相 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 也会相应地增加其滑移阻力,提高材料的强度。Johnson确立的溶质细化晶粒理论认为^[15],晶粒细化有两个必要因素,一个是偏析倾向大的溶质,另一个是有效的形核质点。在凝固过程中,溶质偏析一方面降低了固液界面前沿液体的平衡液相线的温度,减小了界面处的成分过冷度,抑制了界面上晶体的生长;另一方面在固液界面前沿液相中的一定区域内产生了成分过冷,为激活该区域内的形核质点提供了驱动力,促使了形核。而Sr的加入,会使溶质发生偏聚,抑制了 Mg_2Sn 和 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相的生长,所以合金中存在颗粒状 Mg_2Sn 相(图3c)。当合金中存在硬度高的第二相粒子质点时,会起到弥散强化作用,按照奥罗万(E. Orowan)机制^[16],第二相粒子在基体中会阻碍位错运动,导致强度提高。然而,随Sr含量的增加,形成大量粗大脆性的SnMgSr相,萌生裂纹,并迅速扩展,因此,合金的抗拉强度随着铈含量的进一步增加反而下降,室温抗拉强度峰值出现在Sr含量为3%处。

高温对合金拉伸性能的影响主要有两个方面:一是合金中基体和化合物相软化,由此带来强度的降低;二是合金中非基面滑移提供了额外的能量,增加了位错的滑移甚至攀移能力,提高了塑性。对于试验合金,常温塑性较差,位错不易滑移,在高温状态下,由于位错滑移的增加而使位错缠结增加,提高了合金的形变能力,进而大大提高了合金形变伸长率。Sr是一种提高镁合金高温(大于300 °C)性能的合金化元素,Sr可以提高镁固溶体的熔点^[10],在Sr含量为3%时强度和塑性达到最大。这是因为形成了高热稳定性的 Mg_2Sn 相和SrMgSn三元相。Sr含量进一步提高,合金中 Mg_2Sn 减少,SrMgSn相增加,且发生偏聚,组织粗化,变形强化和组织强化都降低,所以合金的总体强度下降,同时伸长率也随之降低。

3 结论

(1) Sr元素的加入可改变 α -Mg的形貌,使其由粗大的枝晶组织变为等轴晶组织,并使组织得到细化,当Sr含量达到3%时出现新的SnMgSr相,并随Sr含量增加而越发粗大。同时Mg₂Sn相和 β -Mg₁₇Al₁₂相的数量和分布形态也得到优化。

(2) 合金元素Sr的加入对试验合金的拉伸性能有很大影响。当Sr含量为3%时,合金表现出最佳的常温和高温力学性能,合金的常温抗拉强度和伸长率分别为197 MPa和5.6%;合金的高温(200 ℃)抗拉强度和伸长率分别为173 MPa和8.6%。合金的常、高温力学性能的提高主要与组织细化和高热稳定性的SnMgSr相有关。

参考文献:

- [1] 黎文献. 镁及镁合金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 194-195.
- [2] 刘子利, 丁文江, 袁广银, 等. 镁铝基耐热铸造镁合金的进展 [J]. 机械工程材料, 2001, 25 (11): 29-33.
- [3] MORDIKE B I, EBERT T. Magnesium: properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302: 37-45.
- [4] 潘复生. 轻合金材料新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] POLMEAR I J. Magnesium alloys and application [J]. Materials Science and Technology, 1994 (1): 1-16.
- [6] 王渠东, 曾小勤, 吕宜振, 等. 高温铸造镁合金的研究与应用 [J]. 材料导报, 2000, 14 (3): 21-23.
- [7] 章晓萍, 陈云贵, 肖素芬, 等. Mg-5Sn-xLa合金的铸态组织与结构分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38 (1): 148-150.
- [8] KIM B H, PARK K C, PARK Y H, et al. Microstructure and creep properties of Mg-4Al-2Sn-1 (Ca, Sr) alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 1184-1191.
- [9] BOWLES A L, DIERINGA H, BLAWERT C. Microstructural investigations of the Mg-Sn and Mg-Sn-Al alloy systems [J]. Magnesium Technology, 2004: 307-310.
- [10] 崔红卫, 闵光辉, 刘俊成. 微量元素Sr对AM60B镁合金组织和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (2): 273-276.
- [11] 徐恒钧. 材料科学基础 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001: 237-242.
- [12] 杨明波, 潘复生, 李忠盛, 等. Mg-Al系耐热镁合金中的合金元素及其作用 [J]. 材料导报, 2005, 19 (4): 46-49.
- [13] 陈君, 李全安, 李肖丰, 等. Sn对AZ61镁合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2009, 58 (2): 151-154.
- [14] 杨家灼, 许春香, 张学勇. Ca对ZA104镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (7): 1168-1172.
- [15] 刘子利, 沈以赴, 李子全, 等. 铸造镁合金的晶粒细化技术 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (1): 146-149.
- [16] 胡康祥, 蔡殉. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 166-170.
- [17] 刘宗昌. 材料组织结构转变原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 48.

Effect of Sr Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-7Sn-4Al-2Zn Alloy

HAN Bao, DU Zhi-qiang, ZHANG Ai-yuan, LIU Jiang, WANG Rui, LIU Yue-hui
(Inner Mongolia First Machinery Group Co., Ltd., Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract:

The effects of Sr addition on the microstructure, phase constituent, melting behavior and mechanical properties of Mg-7Sn-4Al-2Zn-xSr(x=0,1,2,3,4,5) alloys were investigated by OM, SEM, XRD, DTA and a standard universal testing machine. The results show that as-cast Mg-7Sn-4Al-2Zn alloy is mainly composed of α -Mg, Mg₂Sn and β -Mg₁₇Al₁₂ phases. After Sr addition, the extra phase of SnMgSr was formed and the microstructure was refined. The alloy containing 3wt.% Sr shows optimal tensile properties at room temperature and elevated temperature of 200 ℃, with the room-temperature tensile strength and elongation reaching 197 MPa and 5.6%, respectively, and the elevated-temperature ultimate tensile strength and elongation reaching 173 MPa and 8.6%, respectively. The improvements of the tensile properties at room and elevated temperatures are ascribed to the grain refinement at the grain boundary and dispersed strengthening by second phase particles.

Key words:

Mg-Sn alloys; microstructure; mechanical properties; grain refinement