

Sn 纳米粒子对 AZ31 镁合金组织和性能的影响

房灿峰¹, 宋丹丹¹, 刘光旭¹, 张海涛², 黄昊¹, 张兴国¹, 董星龙¹

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(2. 锦州新世纪石英(集团)有限公司, 辽宁 锦州 121099)

摘要: 采用直流电弧等离子体法制备 Sn 纳米粒子, 通过搅拌铸造的方法添加到 AZ31 镁合金当中。通过金相、扫描电镜和拉伸性能测试等技术, 考察了添加不同量的 Sn 纳米粒子对 AZ31 镁合金铸态组织和力学性能的影响。结果表明, 添加 Sn 纳米粒子可抑制共晶相以层片状析出, 促进 β -Mg₁₇Al₁₂ 相以骨骼状分布在晶界处。重要的是, 观察到 Sn 纳米粒子在镁合金中生成了纳米尺寸的 Mg₂Sn 颗粒, 但主要以颗粒团簇的形式存在。过量添加 Sn 纳米粒子, 会使 Mg₂Sn 纳米级颗粒团聚严重, 降低 AZ31 镁合金的力学性能。结果表明, 添加 1% Sn (质量分数) 纳米粒子, AZ31 镁合金的力学性能最优。

关键词: Sn 纳米粒子; AZ31 镁合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2987-05

镁合金作为最轻的结构材料, 比强度、比刚度高, 阻尼性能和电磁屏蔽性能好, 在航空航天、汽车等领域有广泛的应用^[1]。然而普通镁合金强度不高, 塑性也不佳, 难以满足镁合金作为结构材料的应用要求^[2]。近年来, 通过添加微、纳米级粒子提高镁合金强度、塑性方面做了许多成功的尝试。采用重熔稀释法 (DMD) 制备 1.5% 纳米 Al₂O₃ 粒子/AZ31 镁基复合材料, 显微组织分析表明, Al₂O₃ 纳米粒子在基体中分布均匀, 分别位于晶界处和晶粒内; 室温力学性能测试结果表明, 材料屈服强度、抗拉强度及伸长率分别提高 19%、21%、113%, 拉伸断口形貌呈现韧性和脆性混合断裂特征^[3]; 此外, AZ31/AZ91 混合合金中添加 Si₃N₄ 纳米粒子^[4], AZ31 镁合金中同时添加 1.5% 纳米 Al₂O₃ 粒子和 1.0% 亚微米 Cu^[5], 均使复合材料强度及塑性同时提高。微、纳米级粒子同时提高 Mg-Al 系合金强度和塑性可归因于: 分布于晶界处的微、纳米级粒子可减少 β -Mg₁₇Al₁₂ 相数量且改善其析出形态; 微、纳米级粒子或其反应形成第二相的弥散强化作用等。

由于 Mg-Al 系镁合金中加入少量的 Sn 会形成 Mg₂Sn 强化相, 提高其综合力学性能。因此, 一些学者开展了 Sn 元素对镁合金组织及性能影响的研究。1% Sn (质量分数, 下同) 添加到 AZ31 镁合金中, 形成的 Mg₂Sn 颗粒相会使合金组织晶粒变细, 晶间组织

由连续网状变得不连续, 使材料抗拉强度及伸长率分别提高 30%、51.8%, 并使材料断裂方式由解理断裂转变为准解理断裂^[6]; 另外, 0.5% Sn 添加到 AZ91 镁合金中^[7], 0.5% Sn 添加到 ZA62 镁合金中^[8], 均使材料强度及塑性同时提高。Sn 对镁合金组织和性能的影响可归因于: Sn 在镁合金中的固溶强化作用以及生成的 Mg₂Sn 相的第二相强化作用等。然而, 以块体形式添加 Sn, 在形成 Mg₂Sn 相的过程中, 由于周围 Sn 元素浓度较高, 促使生成的 Mg₂Sn 颗粒相均较粗大^[9-11], 不利于发挥其全部作用。

基于此, 本研究利用搅拌铸造法制备了 Sn 纳米粒子增强 AZ31 镁合金。以期利用 Sn 纳米粒子高的表面活性在 AZ31 镁合金当中生成纳米尺寸的 Mg₂Sn 增强相, 进而达到改善镁合金性能的目的。

1 实验

采用直流电弧等离子体法制备 Sn 纳米粒子。压制的 Sn 粉块体作为阳极靶材, 钨棒为阴极, 调节电流为 90 A, 氢气气氛下蒸发 Sn 块体靶材, 经沉积、钝化制备出 Sn 纳米粒子。粒子形貌如图 1 所示, 粒子形态为球形, 粒径较均匀, 大小在 40~80 nm 之间, 但团聚现象比较严重, 这是由于纳米粒子的表面能大, 相互之间容易发生团聚而导致。Sn 纳米粒子表层氧化物清晰

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51374047, 51171033); 辽宁省教育厅科学研究一般项目 (L2013031)

作者简介: 房灿峰, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 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: fcf@dlut.edu.cn

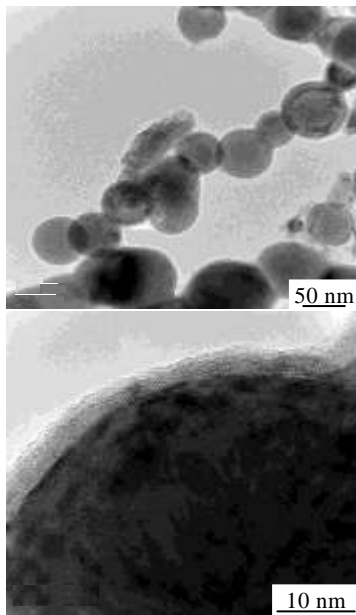


图 1 Sn 纳米粒子 TEM 形貌
Fig.1 TEM images of Sn nanoparticles

可见，厚度约为 5 nm。

AZ31 镁合金基体的制备采用纯镁锭(≥99.85%)、纯铝锭(≥99.85%)、纯锌锭(≥99.90%)和 Al-10%Mn (质量分数) 中间合金。采用坩埚式电阻炉并在保护气氛(CO₂+SF₆)下进行合金熔炼。Sn 纳米粒子采用铝箔封装，并经过 100 °C/1 h 烘干处理。基体合金熔炼后，降温至 620 °C 左右加入封装的 Sn 纳米粒子，机械搅拌 5 min 后 Ar 气精炼，再升温至 720 °C，浇铸到金属模具(预热温度为 300 °C)中。实验中，AZ31 镁合金中分别添加 1%、3% 的 Sn 纳米粒子。另外，制备 AZ31 镁合金作为对比。材料的名义成分如表 1 所示。为避免 AZ31 镁合金铸态组织中大量 β-Mg₁₇Al₁₂ 相对分析的干扰，对铸态试样进行 415 °C/20 h 均匀化处理。

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪和 JSM-5600LV 扫描电子显微镜对试样进行物相分析。利用莱卡 MEF-3 金相显微镜对试样进行金相观察。铸态试样腐蚀剂为 4% 硝酸乙醇溶液，均匀化态为 1 g 苦味酸+20 mL 乙醇+2 mL 乙酸+2 mL 水。拉伸试验在 WD-10A 电子万能材料试验机上进行，拉伸速率为 2 mm/min，断口形貌采用扫描电子显微镜观察。

表 1 材料的名义成分

Table 1 Nominal composition of the materials (ω/%)

Materials	Al	Zn	Mn	Sn	Mg
AZ31	3	1	0.25	0	Bal.
1%Sn/AZ31	3	1	0.25	1	Bal.
3%Sn/AZ31	3	1	0.25	3	Bal.

2 结果与分析

2.1 物相分析

对 Sn 纳米粒子增强 AZ31 镁合金进行 XRD 分析，其图谱如图 2 所示。由图 2 可知，添加 1%Sn 纳米粒子的组织中只检测出 α-Mg 和 β-Mg₁₇Al₁₂ 相。这与 Sn 纳米粒子在熔炼过程中的烧损而导致 Mg₂Sn 相较少有关。当 Sn 纳米粒子含量达到 3% 时，检测到 Mg₂Sn 相的出现，如图 2 所示。

2.2 显微组织

图 3 为 AZ31 镁合金和 Mg₂Sn/AZ31 合金的铸态组织。AZ31 镁合金由 α-Mg 相和 β-Mg₁₇Al₁₂ 相组成。其中，β-Mg₁₇Al₁₂ 相以骨骼状连续性和层片状非连续性的混合方式析出。与 AZ31 镁合金相比，1% Sn/AZ31 合金铸态组织中 β-Mg₁₇Al₁₂ 相的非连续性析出减少，主要以骨骼状断续的分布在 α-Mg 的晶界处。这是因为 Sn 纳米粒子的加入抑制了 Al 元素的扩散，改变了 β-Mg₁₇Al₁₂ 相的析出形态；进一步增加 Sn 纳米粒子的含量，骨骼状 β-Mg₁₇Al₁₂ 相连续的分布在晶界处。

由 Mg-Sn 二元合金相图可知，Sn 易固溶到镁合金基体中^[2]。但对 3%Sn/AZ31 合金中 β-Mg₁₇Al₁₂ 相进行能谱(EDS)分析发现，该相中含有一定量的 Sn 元素(图 4)。联系图 3 的分析结果，认为 Sn 在 β-Mg₁₇Al₁₂ 相中的固溶抑制了 Al 元素的扩散，促进了其骨骼状连续性的析出行为。

图 5 为 AZ31 镁合金及 Mg₂Sn/AZ31 合金均匀化态金相组织。从图 5a 中可以看出，β-Mg₁₇Al₁₂ 相基本固溶到 α-Mg 中。添加 1%Sn 纳米粒子，AZ31 镁合金基体组织中出现了黑色颗粒物，多数分布在晶界处，少量分布在晶粒内(图 5b)。随着 Sn 纳米粒子含量的增加，黑色颗粒物增多(图 5c)。由于基体中 β-Mg₁₇Al₁₂ 相经过均匀化处理基本固溶到 α-Mg 中，只有高熔点的 Mg₂Sn 颗粒会残留下来，结合 XRD 分析结果，可以确认黑色

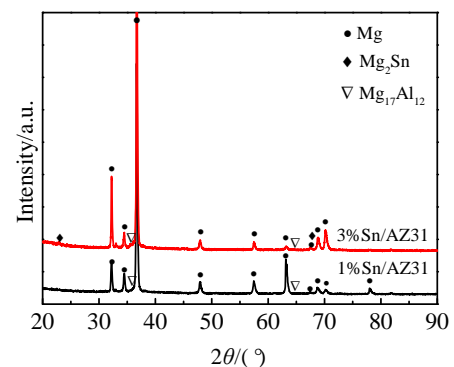


图 2 铸态合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast alloy

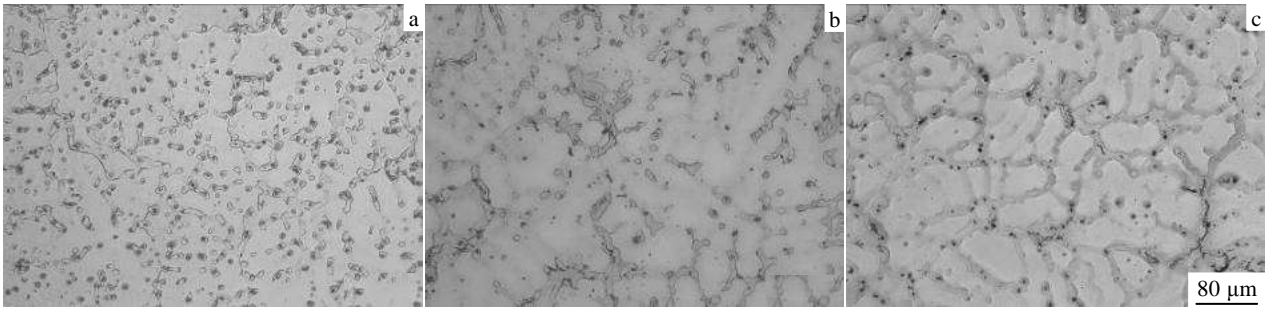


图 3 铸态合金金相组织

Fig.3 Microstructures of the as-cast alloy: (a) AZ31, (b) 1%Sn/AZ31, and (c) 3%Sn/AZ31

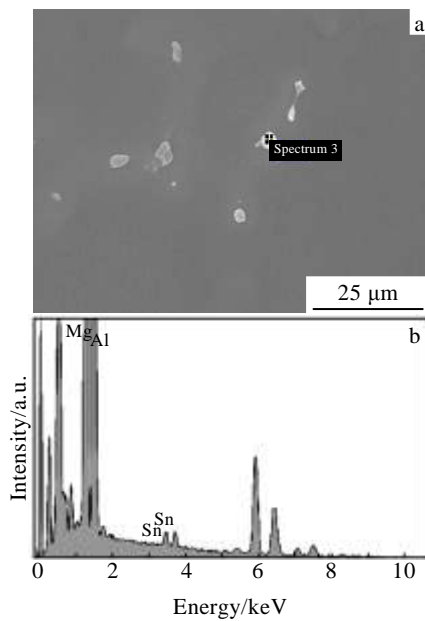


图 4 3%Sn/AZ31 合金 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of 3%Sn/AZ31 alloy

颗粒为 Mg_2Sn 相。放大该区域,可观察到生成的 Mg_2Sn 相颗粒尺寸为纳米级,并以颗粒团簇的形式存在于镁合金基体中(图 6)。由于 Sn 纳米粒子比表面积大,表面

原子周围缺少相邻原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与镁原子结合;且 Sn 纳米粒子具有高的表面活性,大部分能快速、同时与镁熔体反应生成纳米级 Mg_2Sn 颗粒,而且难以长大。这不同于以往加入块体 Sn 获得的大尺寸 Mg_2Sn 相^[9-11]。由于反应生成的是纳米级 Mg_2Sn 相颗粒,颗粒间的相互吸引促使其主要以团簇的形式存在。

由图 4 分析可知,Sn 分布与 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相具有一定的重叠性。图 5b 中以“岛状”分布的 Mg_2Sn 纳米级颗粒团簇也使得 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相在晶界处断续分布,如图 3b;当 Sn 纳米粒子含量进一步增加,Sn 与镁生成更多 Mg_2Sn 纳米级颗粒并以“链状”分布于晶界处,如图 5c,也使得图 3c 中晶界处 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相由断续分布转变为连续网状分布。

2.3 力学性能

AZ31 镁合金及 $Mg_2Sn/AZ31$ 合金的铸态室温拉伸性能列于表 2。由表 2 可知,添加 1%Sn 纳米粒子材料力学性能最优,与 AZ31 镁合金相比,屈服强度相当,但抗拉强度和伸长率分别提高了 36.5%、83.6%。这说明 AZ31 镁合金中只需加入少量 Sn 纳米粒子就可有效改善合金力学性能,不会明显提高材料成本。随着 Sn 纳米粒子添加量继续增加, Mg_2Sn 纳米颗粒团聚

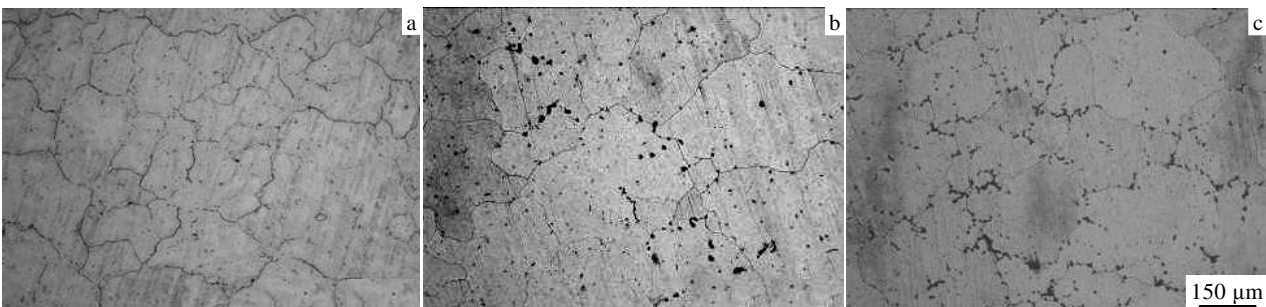


图 5 均匀化铸态合金微观组织

Fig.5 Microstructures of homogenized alloy after solid solution treatment: (a) AZ31, (b) 1% Sn/AZ31, and (c) 3% Sn/AZ31

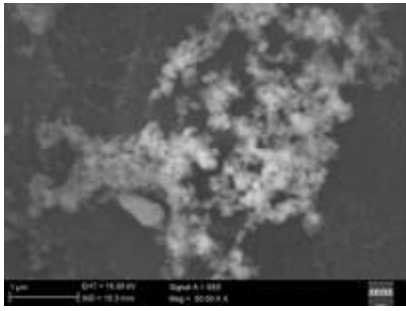


图 6 Mg₂Sn 纳米颗粒团簇 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphology of Mg₂Sn nanoparticles clusters

表 2 铸态材料室温力学性能

Table 2 Room temperature tensile properties of as-cast materials

Materials	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
AZ31	146	79	6.1
1%Sn/AZ31	198	86	11.2
3%Sn/AZ31	170	68	9.6

加重，使得合金力学性能开始下降。

由于部分 Sn 纳米粒子影响了 Al 元素的扩散行为，促进了 β -Mg₁₇Al₁₂ 相由连续网状（图 3a）转变为断续骨骼状（图 3b），有利于塑性变形时位错的开动，使裂纹的产生和扩展变得困难，提高了材料的塑性。另外，部分 Sn 与 Mg 结合形成 Mg₂Sn 纳米级颗粒，多数分布在晶界处，少量分布在晶粒内（图 5b）。分布在晶界处的 Mg₂Sn 纳米级颗粒可以有效阻止塑性变形时晶界滑移，提高晶界稳定性，从而提高抗拉强度；少量分布在晶粒内的 Mg₂Sn 纳米级颗粒成为位错滑移的障碍，引起位错塞积，利于屈服强度的提高^[2]。

随着 Sn 纳米粒子进一步添加，材料力学性能开始下降。这是由于 Mg₂Sn 颗粒的纳米尺寸效应，使得 Mg₂Sn 颗粒团簇尺寸不断变大。大量 Mg₂Sn 颗粒聚集在晶界区域，当受到外部应力时，裂纹源易在团簇的颗粒间形成，降低了材料的性能。

尽管，添加 Sn 纳米粒子在一定程度上改善了 AZ31 镁合金的组织性能，但由图 5b、5c 和图 6 可知，Mg₂Sn 纳米级颗粒主要以团簇形式存在。因此，Mg₂Sn 颗粒的分布控制仍是待解决的问题。

2.4 断口形貌

图 7 为实验合金的拉伸断口形貌。从图 7a 中可以看出，AZ31 镁合金断口出现较大解理面，存在河流花样，撕裂棱较少，属于典型的解理断裂，表明材料的塑性变形能力较差。添加 1%Sn 纳米粒子，材料断口撕裂棱较发达且细小，局部区域出现大量韧窝，韧窝

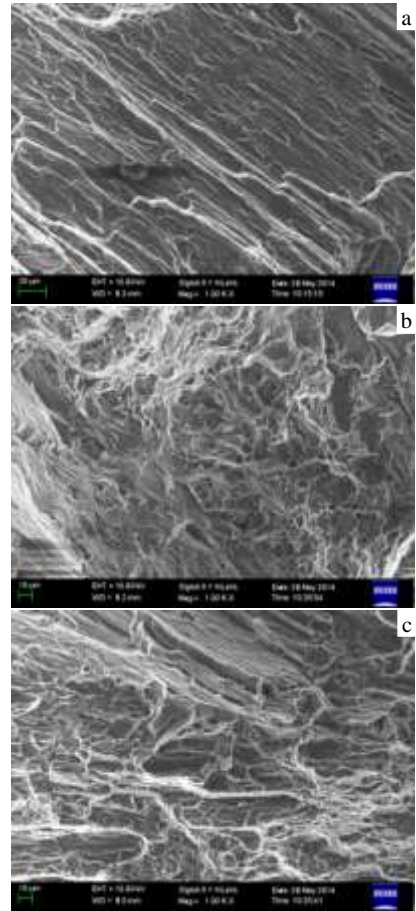


图 7 铸态合金拉伸断口 SEM 照片

Fig.7 SEM fracture morphologies of as-cast alloy:

(a) AZ31, (b) 1%Sn/AZ31, and (c) 3%Sn/AZ31

通过撕裂棱联结起来，呈现许多韧性断裂特征，见图 7b。说明该材料具有很好的塑性变形能力。Sn 纳米粒子含量进一步增加（如图 7c），断口中韧窝减少，呈现准解理断裂特征，材料的塑性降低。断口分析与力学性能测试结果相吻合。

3 结 论

1) AZ31 镁合金中添加 Sn 纳米粒子，促进了 β -Mg₁₇Al₁₂ 相以骨骼状连续性的析出行为，并在基体中形成具有增强作用的 Mg₂Sn 纳米级颗粒相。力学性能比 AZ31 镁合金有较大提高。

2) AZ31 镁合金的断裂方式是以解理为主的脆性断裂，而 1%Sn/AZ31 合金断口出现更多的撕裂特征，韧窝数量增多状特征，为韧性和脆性混合型断裂。

参考文献 References

[1] 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
- [2] Gao Peng(高 鹏), Wu Yufeng(吴玉锋), Li Jianhui(李建辉) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(12): 797
- [3] Hassan S F, Paramsothy M, Patel F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 558: 278
- [4] Paramsothy M, Chan J, Kwok R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 6545
- [5] Nguyen Q B, Tun K S, Lim C Y H *et al.* *Composites: Part B* [J], 2013, 55: 486
- [6] Zhang Dahua(张大华), You Fenshuang(游粉霜). *China Casting Equipment and Technology*(中国铸造装备与技术)[J], 2009, 6: 13
- [7] Turen Y. *Materials and Design*[J], 2013, 49: 1009
- [8] Liao Kun(廖 锟), Zhang Fuquan(张福全), Chen Jihua(陈吉华) *et al.* *Casting Technology*(铸造技术)[J], 2006, 27(4): 378
- [9] Yang M B, Pan F S. *Materials and Design*[J], 2010, 31: 68
- [10] Chen Jun(陈 君), Li Quanan(李全安), Li Kejie(李克杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1180
- [11] Lee S, Park B, Park Y *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2008, 24(3): 296

Effect of Sn Nanoparticles on Microstructure and Properties of AZ31 Magnesium Alloy

Fang Canfeng¹, Song Dandan¹, Liu Guangxu¹, Zhang Haitao², Huang Hao¹, Zhang Xingguo¹, Dong Xinglong¹

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Jinzhou New Century Quartz (Group) Co., LTD, Jinzhou 121099, China)

Abstract: Sn nanoparticles were prepared by the DC arc plasma method and then they were introduced into the AZ31 magnesium alloy melt by stir casting. The influence of the different addition proportions of Sn nanoparticles on as-cast microstructures and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy were investigated by metallography, scanning electron microscopy (SEM) and tensile tests. The results show that the addition of Sn nanoparticles inhibits the eutectic phase precipitation in the shape of lamellar, but promotes β -Mg₁₇Al₁₂ distribution at the grain boundary in the shape of bone. Importantly, we have observed that Mg₂Sn particles are formed from the Sn nanoparticles, but the Mg₂Sn particles mainly exist in the form of particle clusters. With the excessive addition of Sn nanoparticles, more severe Mg₂Sn nanoparticle clusters appear and the mechanical properties decline. In the present study, the most superior mechanical properties of the AZ31 magnesium alloy can be achieved when the proportion of Sn nanoparticles is about 1 wt%.

Key words: Sn nanoparticles; AZ31 magnesium alloy; microstructure; mechanical properties

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