

Mg-8Sn 系镁合金 SPS 制备及其组织性能

刘芳芳, 王文先, 陈洪胜, 张媛琦

(太原理工大学 新材料界面科学与工程省部共建教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 基于 Mg-8Sn 系镁合金具有较好的强度、耐腐蚀性和塑性加工性, 采用放电等离子烧结方法 (Spark plasma sintering, SPS) 在 530~590 °C 制备了 Mg-8Sn-1Al-1Zn 镁合金, 对镁合金的微观组织、物相、力学性能和耐腐蚀性能进行了研究。结果表明: 镁合金的显微组织由 α -Mg 和 Mg₂Sn 相组成, Mg₂Sn 相在界面处产生。在制备温度为 570 °C 时抗弯曲强度最高, 可达 215 MPa。当烧结温度为 590 °C 时镁合金的耐腐蚀性能最好, 其电化学的电极电位和腐蚀电流密度分别为 -1.5218 V 和 1.9632×10^{-5} A/cm², 这主要是由于 Mg₂Sn 在颗粒接合边界的存在, 对 α -Mg 起到保护作用。

关键词: 放电等离子烧结; Mg-8Sn-1Al-1Zn; 微观组织; 弯曲强度; 耐腐蚀性

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2159-07

Mg-Sn 系合金以强度高^[1,2]、耐腐蚀性优异^[3]、沉淀强化效果明显^[4]等优点逐渐成为近年来研究的热点。Mg-Sn 系合金中当 Sn 含量为 8%(质量分数)时, 合金表现出良好最优的强度和塑性^[5,6]。在 Mg 中加入 Sn, 会生成一种高稳定、耐热的硬质第二相 Mg₂Sn, 其熔点达到 1043 K (770 °C), 可有效阻碍镁合金晶界的滑移, 进而提高合金在室温和高温下的强度。相关文献表明: Mg-Sn 二元合金再添加其它元素可以进一步提高镁合金性能, 例如 Al、Zn 等元素可以使 Mg₂Sn 相均匀分布在镁合金当中, 起到第二相强化作用^[1,7]。但是, Mg-Sn 系合金存在严重偏析、主要强化相 Mg₂Sn 易粗化等问题导致镁合金的塑性降低。

采用传统铸造方法制备 Mg-Sn 系合金制备工艺复杂且晶粒容易长大, 析出相易偏析。而放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 方法具有升温速度快、烧结时间短、冷却迅速、外加压力和烧结气氛可控等优点, 可有效阻止晶粒长大、析出相易偏析等问题的产生。这主要是由于 SPS 烧结过程中, 采用电流加热, 在烧结初期颗粒之间会产生局部的尖端放电和等离子体, 净化颗粒表面, 在颗粒之间形成烧结颈, 颗粒颈部形成期释放大焦耳热, 颗粒表面局部熔化, 并且可能部分蒸发^[8-10], 颗粒颈部长大期的“自调节机制”^[9,10], 这使材料迅速致密化, 进而实现材料的快速制备。基于上述 SPS 的优点, 国内外相关学者采用 SPS 技术成功制备了镁合金及其复合材料。

本研究采用 SPS 方法在 530~590 °C 制备

Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金, 运用金相显微镜 (OM)、配有能谱 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 对镁合金的微观组织进行了观察, 采用 X 射线衍射 (XRD) 仪对镁合金内部的物相组成进行了分析, 通过万能试验机对镁合金的弯曲性能进行测试, 采用电化学工作站对镁合金的腐蚀性能进行测试并对腐蚀机理进行了讨论。

1 实验

原材料的物理参数如表 1 所示。按照 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金成分比例, 称取原材料。采用高能球磨机进行混粉, 转速为 1200 r/min, 球磨过程中选用球料比为 5:1, 球磨时间为 120 min。将球磨后的混合粉末置于石墨模具中进行烧结。

采用等离子放电烧结炉 (SPS-331Lx) 对镁合金进行烧结, 烧结温度分别为 530、550、570、590 °C, 烧结压力为 40 MPa, 保温时间为 5 min, 升温速率为 45 °C/min, 烧结保温后随炉冷却, 烧结后试样尺寸为 $\phi 20$ mm \times 5 mm。

对烧结试样进行打磨、抛光处理, 处理后采用腐蚀剂 (苦味酸 3 g, 醋酸 10 mL, 蒸馏水 10 mL, 乙醇 50 mL) 对试样进行腐蚀, 腐蚀时间为 5~8 s。腐蚀后,

表 1 原材料的物理参数

Table 1 Parameters of material

Material	Mg	Sn	Zn	Al
Purity/%	99.5	99.9	99.9	99.9
Average particle size/ μ m	100	0.05	30	25

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51375328)

作者简介: 刘芳芳, 女, 1990 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 山西 030024, E-mail: luoyangliufangfang@163.com

采用金相显微镜和配有能谱(EDS)的扫描电镜(SEM)对镁合金的微观组织进行了观察。采用 X 射线衍射(XRD)仪结合 EDS 能谱对镁合金中物相组成进行分析。采用万能试验机(D2-20)进行弯曲强度测试,试样尺寸为 5 mm×5 mm×20 mm,加载速度为 0.5 mm/min。采用纳米压痕仪(G200)对镁合金的微区力学性能进行测试。在室温条件下,采用电化学工作站对镁合金的耐腐蚀性能进行测试,腐蚀溶液为 3.5% NaCl(质量分数)。

2 结果和讨论

2.1 显微组织

图 1 为不同烧结温度下镁合金的金相显微组织形貌。由图可以看出,镁合金的微观形貌均为原始颗粒及原始颗粒边界界面网状析出相组成(图 1 中实线轮廓表示原始颗粒边界的界面,虚线轮廓表示晶粒边界即晶界)。颗粒内部是晶粒,析出相存在于颗粒与颗粒的接合处。随着烧结温度的升高,晶粒有长大的趋势,而原始颗粒的变化不明显。这是由于 SPS 快速加热与冷却且短时保温导致晶粒长大缓慢,原始颗粒来不及长大。

图 2 为不同烧结温度下镁合金的 SEM 照片。由图可以看出, Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金主要由黑色区域和灰色区域组成,经分析确定分别为 α -Mg 基体和 Mg_2Sn

相,并且可以清晰地看到析出相沿原始颗粒边界界面析出,析出相较连续地分布,这是由于 SPS 烧结时原始颗粒边界界面处存在局部高温,在界面处发生了化学反应。随着烧结温度的升高,析出相的厚度有所增加,这是由于界面处的反应随温度的升高有所加剧。

图 3 为不同烧结温度下镁合金的 XRD 图谱。由图中可以看出, Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金主要由 α -Mg 相和 Mg_2Sn 相组成,存在 Zn 相和 Al 相。

图 4 是烧结温度为 530 °C 下镁合金的析出相附近的 EDS 元素线扫描。由图可知,在析出相附近 Mg 元素有所下降, Sn 元素有所上升, Al、Zn 元素分布没有发生变化。由 Mg-8Sn-1Al-1Zn 在凝固过程的相变顺序: $L \rightarrow L + \alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + Mg_2Sn \rightarrow \alpha\text{-Mg} + Mg_2Sn + \psi \rightarrow \alpha\text{-Mg} + Mg_2Sn + \psi + \gamma^{[1]}$,可知,界面处发生的反应为 $Mg + Sn \rightarrow Mg_2Sn$ 。Al、Zn 元素几乎没有发生变化,而对 Mg_2Sn 的分布有改善作用^[1,7]。图 5 是在 SPS 过程中颗粒界面反应示意图。在 SPS 烧结初始阶段,原始颗粒粉末之间存在物理接触;随着烧结压力的施加和烧结温度的升高,镁颗粒与锡颗粒表面的接触面积增大,镁与锡之间发生原子间扩散,达到热力学条件时镁与锡之间发生化学反应,在界面处开始生成析出相 Mg_2Sn ;随着烧结过程的进行,镁与锡之间的化学反应充分进行,在镁颗粒的表面“包裹”形成析出相

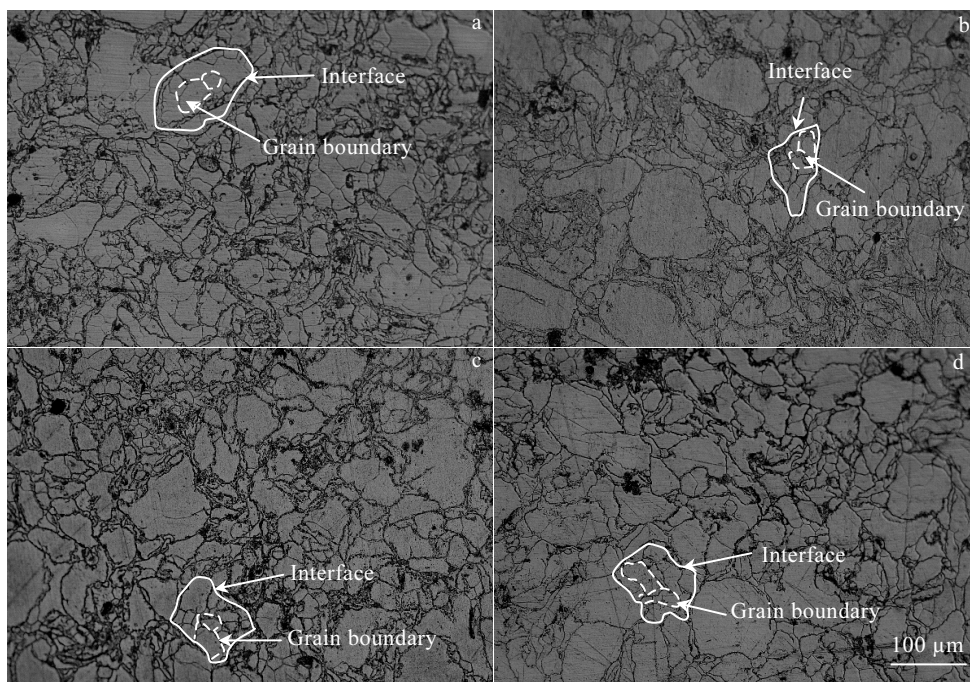


图 1 不同烧结温度下 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的金相照片

Fig.1 OM images of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures: (a) 530 °C, (b) 550 °C, (c) 570 °C, and (d) 590 °C

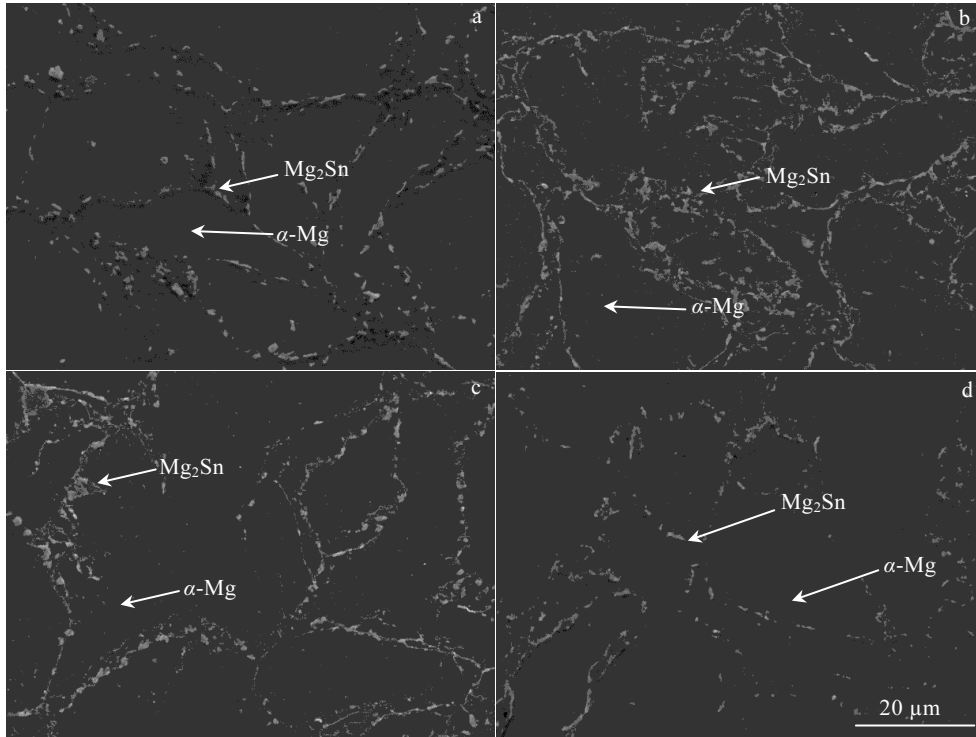


图 2 不同烧结温度下 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures: (a) 530 °C, (b) 550 °C, (c) 570 °C, and (d) 590 °C

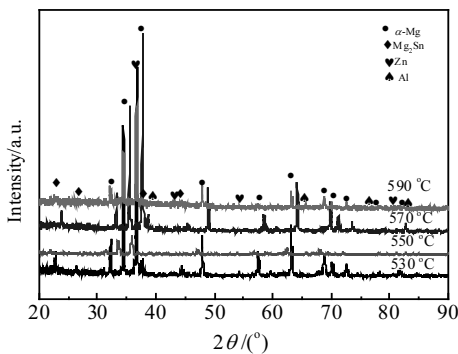


图 3 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures

Mg₂Sn 层,从而达到冶金结合,原始颗粒消失,形成 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金。因此,包裹层 Mg₂Sn 相在镁合金中起到了第二相强化作用,内部的原始 α-Mg 和少量未反应的 Sn 有益于提高镁合金的塑性加工性能。

2.2 弯曲强度

图 6 为 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的三点弯曲应力-应变曲线。由图 6 可知,烧结温度在 530~590 °C 时,镁合金的强度呈现先升高后降低的趋势,烧结温度为 570 °C 时镁合金强度最高,可达 215 MPa。

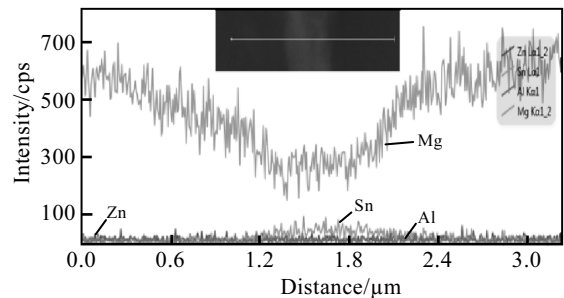


图 4 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金析出相附近的 EDS 元素线扫描
Fig.4 EDS element line scanning of particle interface in Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys

镁合金抗弯曲强度升高的原因是随着烧结温度的升高 Mg₂Sn 析出相增多,析出相沿原始颗粒界面呈间断分布,使得裂纹在扩展过程中受阻,形成第二相强化。当烧结温度到达 590 °C 时,原始颗粒边界面的析出相厚度增加,且由“间断”分布转化成“网状”连续分布,从而降低了镁合金的强度。因此,当烧结温度为 570 °C 时,制备的 Mg-8Sn-1Al-1Zn 镁合金的抗弯强度最高。

2.3 微纳力学性能

对不同烧结温度条件下的镁合金进行微纳力学性

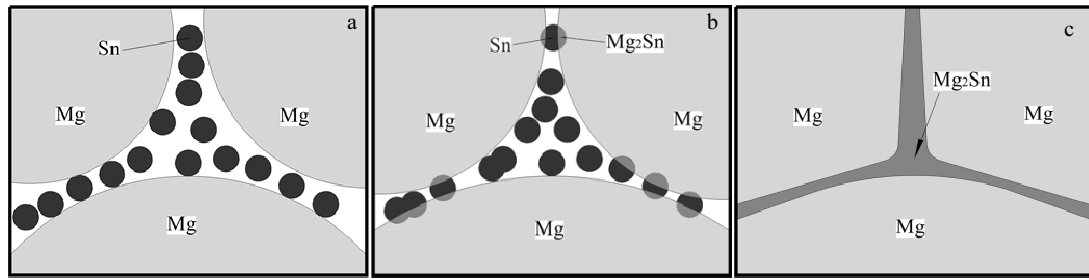


图 5 SPS 过程中颗粒界面反应示意图

Fig.5 Schematic diagrams of particle interface reaction in SPS process: (a) physical contact, (b) little chemical reaction, and (c) complete chemical reaction

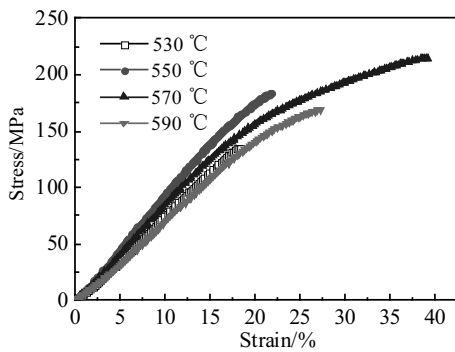


图 6 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys

能测试,并结合微区分析进一步探究镁合金强化机制。

如图 7 所示,图 7a 为在镁合金上的纳米压痕点的实际位置,图 7b 为在合金上的纳米压痕点位置的示意图。1 点和 3 点是在镁颗粒的位置,2 点是在原始颗粒边界界面析出相的位置。

图 8 为纳米压痕测试对不同烧结温度分别在位置 1、2、3 进行的加载和卸载曲线。由图 8 可知,对于不同烧结温度制备的试样,当加载载荷一定时,镁颗粒上的位置 1 和 3 载荷-位移曲线几乎一样,原始颗粒边界界面析出相上的位置 2 加载位移比 1、3 小。即对于不同的烧结温度,原始颗粒边界界面析出相硬度均高于镁基体颗粒。引起镁合金显微硬度变化的影响因素有很多,比如晶粒尺寸^[12-14],第二相的体积分数、第二相的形貌以及固溶强化等等^[15,16]。SPS 烧结样品组织在原始颗粒边界界面析出第二相 Mg₂Sn,起到第二相强化作用;与铸造镁合金的粗大晶相比,SPS 制样晶粒小,对镁合金的强度起到了细晶强化作用,细小而均匀的晶粒导致较高的晶界密度,对位错滑移钉扎阻碍,进而起到了位错强化作用。相比于铸造方法,SPS 不仅在低温环境下进行试样烧结,而且在该过程

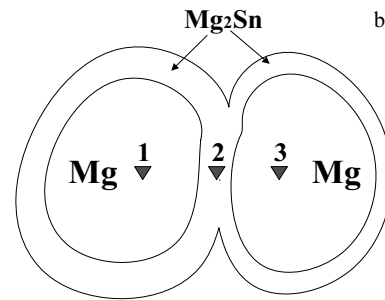
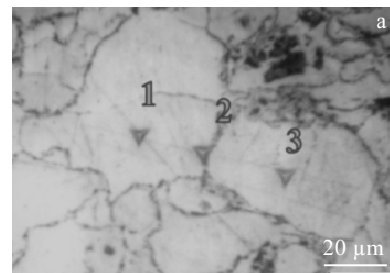


图 7 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的纳米压痕点的位置

Fig.7 Positions (a) and schematic diagram (b) of nano-indentation points of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys

中施加一定压力并通脉冲电流,导致晶粒与晶粒间的结合紧密程度远远高于铸造法制备的。

表 2 为纳米压痕测试加载、卸载后测得不同烧结温度试样位置 1、2、3 的硬度。不同烧结温度下,1、3 点基体的硬度变化差别不大,中间相 2 点硬度显著高于基体相。整体上来说,中间相硬度高于基体。在 570 °C 时析出相最高硬度可达 4.964 GPa,基体相硬度达最高 2.579 GPa,析出相硬度比基体高 48.05%。由表 2 可知 530~570 °C 时析出相硬度在提高,到 590 °C 时硬度有所降低,且基体相的变化也呈现此趋势。说明析出相 Mg₂Sn 对镁合金起到了强化作用。不同烧结温度下的镁合金硬度差别不大,这是因为在 SPS 过程

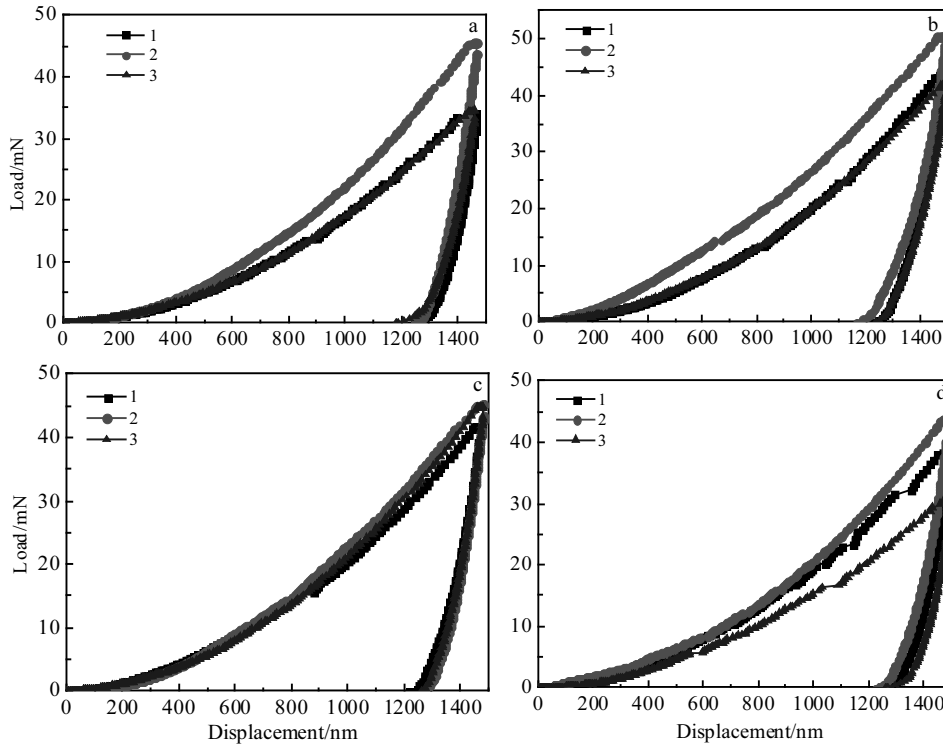


图 8 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的载荷-位移曲线

Fig.8 Load-displacement curves of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures: (a) 530 °C, (b) 550 °C, (c) 570 °C, and (d) 590 °C

中颗粒颈部形成期: 一个有着高电阻并且聚集大量焦耳热的局部区域形成, 这使得颗粒表面局部熔化, 并且可能部分蒸发^[1,8,10]。形成局部高温, 都能析出 Mg₂Sn, 在升温速率不变, 逐渐改变最终温度时, 试样的硬度相差不大。

表 3 为纳米压痕测试加载、卸载后测得不同烧结温度下试样位置 1、2、3 的模量。不同烧结温度下, 1、3 点基体的模量相差不大, 中间相 2 点模量明显高于镁基体相。整体上来说, 中间相模量高于基体。在 570 °C 时析出相模量最高, 可达 111.418 GPa, 基体相硬度达最高 54.006 GPa, 析出相模量比基体高 51.53%。由表 3 可知在 530~570 °C 时析出相模量在提高, 到 590 °C 时模量有所降低, 且基体相的变化也呈现此趋势。合金中 Mg₂Sn 相的增多有利于提高合金的弹性模量, 这是由于模拟计算表明 Mg₂Sn 具有热力学稳定性和力学稳定性, 在弹性性能方面表现出优良的力学性能, 而且从微观电子结构的分析可知, 这种优良的力学性能主要是由于在 Mg₂Sn 中存在强烈的 Sn-Sn 共价键^[17,18]。

2.4 耐腐蚀性能分析

Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金在中性 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线见图 9。从图 9 中可以看出, 不同烧结温度

表 2 图 7 中不同烧结温度 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金各点硬度

Table 2 Hardness of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures in Fig.7 (GPa)

Temperature/°C	Point		
	1	2	3
530	2.438	4.353	2.302
550	2.533	4.496	2.385
570	2.579	4.964	2.548
590	2.378	4.849	2.286

表 3 图 7 中不同烧结温度 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金各点模量

Table 3 Modulus of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures in Fig.7 (GPa)

Temperature/°C	Point		
	1	2	3
530	50.717	76.948	52.435
550	52.061	99.725	48.846
570	54.006	111.418	52.912
590	52.353	104.758	52.061

合金的极化曲线非常相似, 阴极表现为析氢, 阳极表现为活性溶解, 表明都不耐该溶液的腐蚀。表 4 为不同烧结温度下 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的耐腐蚀电位及电流密度。由表可知, 烧结温度为 590 °C 时合金的腐

蚀电位最高, 可达 -1.5218 V; 腐蚀电流密度最小, 可达 $1.9632 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。说明在 590 °C 下镁合金的耐腐蚀性最好。

Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金在中性 3.5%NaCl 溶液中化学阻抗谱见图 10。由 EIS 谱图可知, 随烧结温度的升高, 电化学反应电阻变小, 镁合金耐腐蚀性降低; 在 590 °C 的合金电化学反应电阻最大, 耐腐蚀性最好。这可能是由于随烧结温度的升高析出相增多, 但析出相在原始颗粒边界界面未完全连续分布, 造成了镁合金耐腐蚀性的降低; 570 °C 后原始颗粒边界界面的析出相厚度增加, 析出相的分布呈现网状连续分布, 对镁基体起到保护作用, 从而提高了 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的耐腐蚀性。

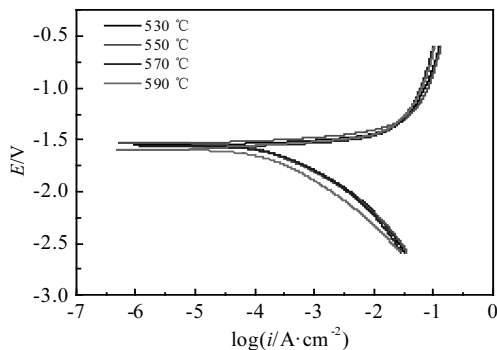


图 9 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures

表 4 不同烧结温度下 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的腐蚀电位与电流密度

Table 4 Corrosion potentials and corrosion current density of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures

Temperature/°C	530	550	570	590
E_{corr}/V	-1.5447	-1.5313	-1.5663	-1.5218
$i_{corr}/\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	8.4496	8.3842	8.5162	1.9632

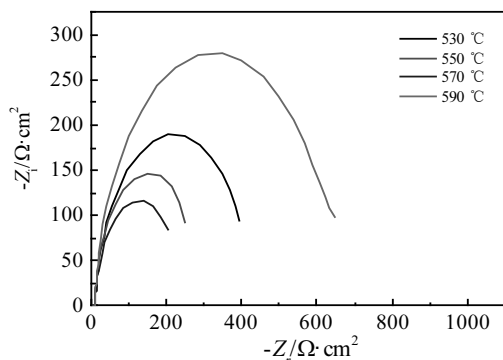


图 10 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的 EIS 图谱

Fig.10 EIS spectrum of Mg-8Sn-1Al-1Zn alloys at different temperatures

3 结 论

1) 采用 SPS 制备了 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金块体, 合金没有明显的孔洞等缺陷, 组织较为致密, 主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 Mg_2Sn 相组成。

2) 所制备的 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金在烧结温度为 570 °C 时抗弯强度最高, 可达 215 MPa。这是因为在原始颗粒边界界面生成了弥散分布的强化相 Mg_2Sn , 且 SPS 方法制备的合金晶粒不易长大, 起到细晶强化的作用。

3) Mg-8Sn-1Zn-1Al 合金在 570 °C 的原始颗粒边界界面生成相 Mg_2Sn 的硬度可达 4.964 GPa, 基体相硬度达 2.579 GPa; Mg_2Sn 的最高弹性模量可达 111.418 GPa, 基体相弹性模量达 54.006 GPa, 说明生成相 Mg_2Sn 对镁合金起到了强化作用。

4) 所制备的 Mg-8Sn-1Zn-1Al 合金在 590 °C 时耐腐蚀性最好, 其腐蚀电极电位和腐蚀电流密度分别为 -1.5218 V 和 $1.9632 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 这是由于在原始颗粒边界界面生成的 Mg_2Sn 相呈连续网状, 提高了合金的耐腐蚀性。

参考文献 References

[1] Sasaki T T, Ju J D, Hono K *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61(1): 80

[2] Gibson M A, Fang X, Bettles C J *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63(8): 899

[3] Wood R T, Block H R. *Great Britain Patent GB380699*[P]. 1932

[4] Sasaki T T, Oh-ishi K, Ohkubo T *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(3): 251

[5] Liu Hongmei, Chen Yungui, Tang Yongbai *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 440(1-2): 122

[6] Cheng Weili(程伟丽), Que Zhongping(阙仲萍), Zhang Jinshan(张金山) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(3): 371

[7] Sasaki T T, Yamamoto K, Honma T *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 59(10): 1111

[8] Song Xiaoyan, Liu Xuemei, Zhang Jiuxing. *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(2): 494

[9] Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Xuemei(刘雪梅), Zhang Jiuxing(张久兴). *Science in China Ser E(中国科学 E 辑)*[J], 2005, 35(3): 459

[10] Sasaki T T, Mukai T, Hono K. *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(3): 189

[11] Wang Miao(王淼). *Mutual-alloying and Strengthening*

- Mechanisms of Mg-8Sn Based Alloys*(Mg-8Sn 基合金多元合金化及其强化机制研究)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015
- [12] Gong X, Chou K. *ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering Conference Collocated with the 41st North American Manufacturing Research Conference*[C]. Tuscaloosa: University of Alabama, 2013
- [13] Gong X B, Anderson T, Chou K. *Manufacturing Review*[J], 2014(1): 0896
- [14] Qin F, Gong X B, Chou K. *ASME 2011 International Manufacturing Science and Engineering Conference*[C]. Tuscaloosa: University of Alabama, 2011
- [15] Wei S H, Chen Y G, Tang Y B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 492(1-2): 20
- [16] Valdez S, Suarez M, Fregoso O A *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2012, 28(3): 255
- [17] Li Pengbo(李鹏博), Pan Rongkai(潘荣凯), Ma Li(马丽) *et al. Journal of Guangxi University, Nat Sci Ed*(广西大学学报, 自然科学版) [J], 2014, 39(3): 479
- [18] Liu Zheng(刘正), Ju Yang(鞠阳), Mao Pingli(毛萍莉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2775

Microstructure and Properties of Mg-8Sn Alloy Prepared by SPS

Liu Fangfang, Wang Wenxian, Chen Hongsheng, Zhang Yuanqi

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Based on the better strength, corrosion resistance and plastic processing of Mg-8Sn alloy, Mg-8Sn-1Al-1Zn alloy was prepared at 530~590 °C by spark plasma sintering (SPS). The microstructures, phases, mechanical properties and corrosion resistance of the alloy were investigated. The results show that the microstructure of the alloy consists of α -Mg and Mg₂Sn phases, and Mg₂Sn is generated at the interface of Mg and Sn. The highest bending strength of Mg-8Sn-1Zn-1Al is 215 MPa which is obtained at 570 °C. Its best corrosion resistance is obtained at 590 °C, in which the corrosion potential and the corrosion current density are -1.5218 V and 1.9632×10^{-5} A/cm², respectively. It is mainly attributed to Mg₂Sn existing at particle bonding interface, which has protective effects on α -Mg.

Key words: spark plasma sintering (SPS); Mg-8Sn-1Al-1Zn; microstructure; bending strength; corrosion resistance

Corresponding author: Wang Wenxian, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010076, E-mail: wangwenxian@tyut.edu.cn