

纳米 Mg_2Sn 增强镁基复合材料的组织与性能

房灿峰, 闻志恒, 郝海, 陈国清, 张兴国

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

摘要: 利用纳米 Sn 粉高的表面活性, 通过微米 Mg 粉与纳米 Sn 粉的机械合金化高效合成了含原位纳米 Mg_2Sn 相的复合粉末, 将所得复合粉末热压烧结, 获得高性能纳米 Mg_2Sn 增强镁基复合材料。对比研究了不同机械合金化时间对镁基复合材料组织、性能的影响。结果表明: 随着机械合金化时间的延长, 由纳米 Mg_2Sn 相组成的团簇尺寸不断减小, 分布更加均匀, 烧结合态 Mg_2Sn/Mg 复合材料的各项力学性能也得到不断提高。

关键词: 镁基复合材料; 机械合金化; 热压烧结; Mg_2Sn 纳米颗粒

中图分类号: TG146. 2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1719-04

自 20 世纪 60 年代以来, 世界上许多材料科学工作者开始尝试使用纤维增强体或者陶瓷颗粒作为增强相, 对镁基体进行强化, 改善材料的综合性能^[1-3]。增强相主要是通过粉末冶金^[4,5]、搅拌铸造^[6]等技术以外加的方式引入到镁合金基体中。但存在增强相表面易吸附气体或污染物、增强体与基体界面结合差、增强相分布不均匀等问题^[7]。与外加方式相比, 原位法中增强相在基体内原位自生, 因此具有尺寸小、界面洁净无污染、热稳定性好、与基体相容性好、制备成本低等优点^[8,9], 已成为开发、制备高性能镁基复合材料的重要发展方向。但原位法亦存在一些待解难题, 如增强相颗粒分布不均匀、粗化等^[10]。另外, 原位反应过程中可能会生成其它杂质化合物, 影响材料的性能^[11]。

为了克服一般原位法制备镁基复合材料的不足, 进一步提高镁基复合材料的性能, 本课题组提出了通过微米 Mg 粉与纳米 Sn 粉的机械合金化原位生成纳米 Mg_2Sn 相, 再通过热压烧结的方式制成块体高性能镁基复合材料的方法。本实验就机械合金化时间对 Mg_2Sn/Mg 复合材料组织、性能的影响进行了研究。

1 实验

将微米镁粉(粒径 200 μm)、纳米 Sn 粉(粒径 50~70 nm)按质量比 3:1 的比例进行混合, 装入高能行星球磨机内进行球磨。球磨参数为: 球料比 10:1, 转速 250 r/min, 球磨时间分别为 5、10 和 20 h, 磨球材质为氧化铝。经机械合金化后的复合粉末在液压机

下冷压压实, 随后在氩气气氛下热压烧结。热压烧结工艺为: 以 8.5 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升温至 550 $^{\circ}C$, 在保压压力为 20 MPa 下热压烧结 30 min, 然后随炉冷却, 得到块体材料。

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析球磨后复合粉末的物相组成, 采用 SUPRA 55 型场发射扫描电镜(SEM)观察复合粉末的形貌以及块体材料的显微组织, 利用能谱分析仪(EDS)测定物相成分。采用 HV-1000 型维氏硬度计测试块体材料显微硬度, 试验载荷 0.49 N, 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 $\Phi 8 mm \times 20 mm$ 。

2 结果与分析

2.1 复合粉末的 XRD 分析

图 1 为机械合金化后复合粉末的 XRD 图谱。原料 Mg 粉和 Sn 粉的 XRD 图谱也一并列出。由图可知, 当机械合金化时间达到 5 h 时, 已出现明显的 Mg_2Sn 衍射峰, 同时 Sn 的衍射峰强度明显下降。这说明纳米 Sn 粉由于具有高的表面活性, 在短时间球磨后即可与微米 Mg 粉生成大量的 Mg_2Sn 相; 随着球磨时间的延长(10 h), Mg_2Sn 相的衍射峰得到进一步的增强; 当球磨时间达到 20 h 时, 复合粉末中已很难观察到 Sn 峰的存在。至此, Mg_2Sn/Mg 复合粉末已完全形成。

2.2 复合粉末的 SEM 分析

图 2 为 Mg_2Sn/Mg 复合粉末的低倍 SEM 形貌。机械合金化 5 h, Mg_2Sn/Mg 复合粉末的颗粒尺寸大小不

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0701200); 国家自然科学基金(51374047); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT15ZD201, DUT15JJ(G)01)

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

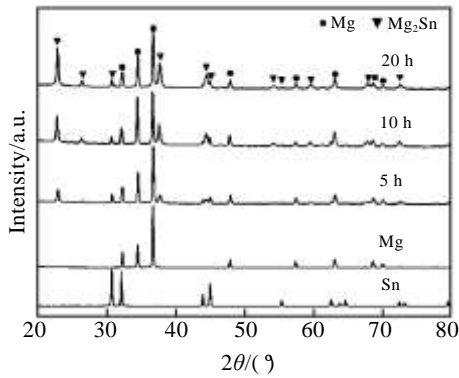


图 1 复合粉末以及 Mg 粉和 Sn 粉的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of milled mixture powders, pure Mg and Sn powders

一。10 h 后粉体颗粒尺寸有进一步增加的趋势。由于机械合金化是一个不断反复破碎与焊合的过程。因此，10 h 内的球磨可以认为是焊合优于破碎。当机械合金化时间达到 20 h 时，复合粉末的颗粒尺寸变得比较均一，球磨进入到焊合-破碎平衡的状态。复合粉末颗粒尺寸的变化与 Mg_2Sn 相含量的增加有关。因为 Mg_2Sn 相是脆性的，不利于粉体球磨时的焊合。

图 3 为 Mg_2Sn/Mg 复合粉末的高倍 SEM 照片。可以看出，复合粉末中均出现了许多白色颗粒相。机械

合金化 5 h，这些白色颗粒尺寸相对较小，且主要分布在 Mg 基体粉体的表面。10 h 时，这些白色颗粒相逐渐增多，部分嵌入到 Mg 基体内部；当机械合金化达到 20 h 时，这些白色颗粒相数量显著增加。白色颗粒相的 EDS 分析表明，该相由 Mg 和 Sn 元素组成。结合 2.1 节 XRD 图谱的结果，可以认定白色颗粒相为 Mg_2Sn+Mg 混合相。 Mg_2Sn 相生成后会被韧性的 Mg 粉包覆，这也就解释了粉体球磨一定时间后会进入焊合-破碎平衡状态的现象。

2.3 Mg_2Sn/Mg 复合材料的 SEM 分析

图 4 为烧结态 Mg_2Sn/Mg 复合材料的低倍 SEM 照片。可以看出，5 h 球磨复合粉末中的白色 Mg_2Sn+Mg 混合相在热压烧结过程中发生了聚集并形成较大尺寸的 Mg_2Sn+Mg 混合颗粒相。随着机械合金化时间的增加， Mg_2Sn+Mg 混合颗粒相的聚集程度不断降低。20 h 球磨+烧结的 Mg_2Sn/Mg 复合材料组织中， Mg_2Sn+Mg 混合颗粒相含量最高，但却尺寸细小而且呈弥散分布状态。

图 5 为机械合金化 20 h 的 Mg_2Sn/Mg 复合材料的高倍 SEM 照片，分别对应图 4c 中不同尺寸的 Mg_2Sn+Mg 混合颗粒相。放大后可以发现，图 4c 中较小尺寸的 Mg_2Sn+Mg 混合颗粒相实际是由大量尺寸更加微小的 Mg_2Sn 纳米晶组成的团簇。由于局部高的 Sn 浓度，图 4c 中较大尺寸团簇颗粒相中的 Mg_2Sn 纳米晶则有所长大。

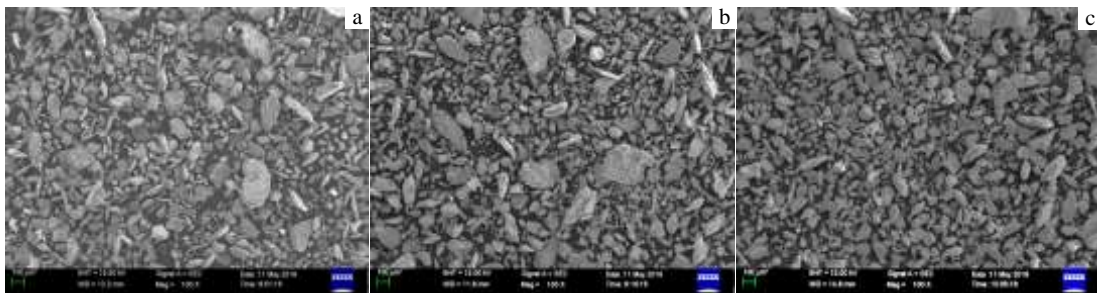


图 2 Mg_2Sn/Mg 复合粉末的低倍 SEM 形貌

Fig.2 Low magnification SEM images of Mg_2Sn/Mg mixture powders with different milling time: (a) 5 h, (b) 10 h, and (c) 20 h

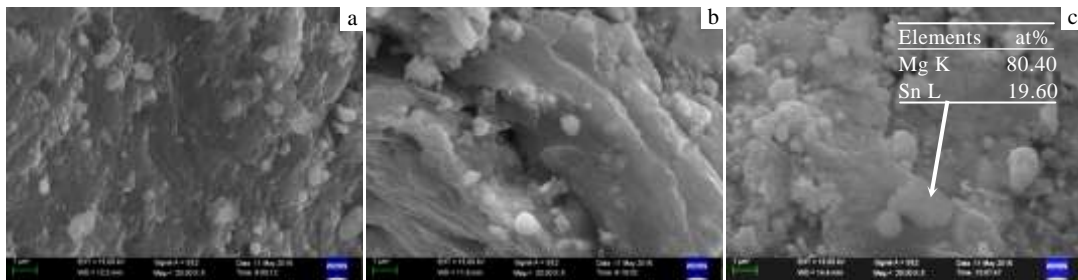


图 3 Mg_2Sn/Mg 复合粉末高倍 SEM 照片

Fig.3 High magnification SEM images of Mg_2Sn/Mg mixture powders with different milling time: (a) 5 h, (b) 10 h, and (c) 20 h

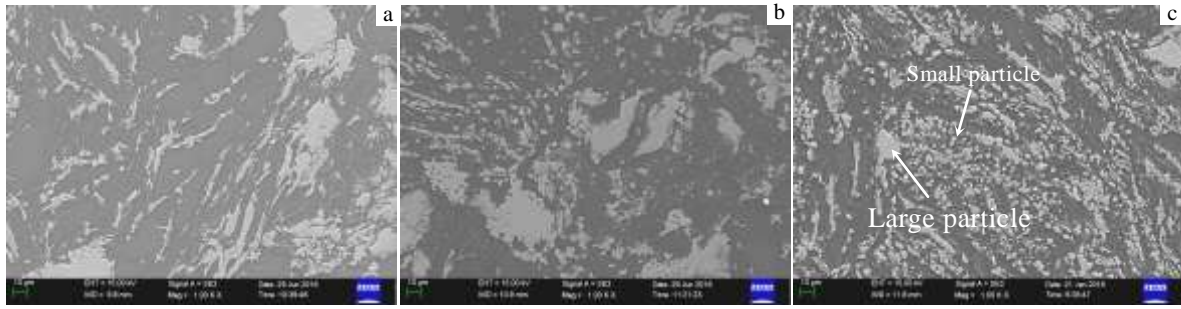


图 4 Mg₂Sn/Mg 复合材料的低倍 SEM 照片

Fig.4 Low magnification SEM images of Mg₂Sn/Mg composites with different milling time: (a) 5 h, (b) 10 h, and (c) 20 h

表 1 Mg₂Sn/Mg 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the Mg₂Sn/Mg composites

Materials	Hardness, HV/GPa	0.2% CYS /MPa	UCS /MPa	Strain /%
Mg ₂ Sn/Mg-5 h	1.22	212	300	7.5
Mg ₂ Sn/Mg-10 h	1.68	250	370	9.0
Mg ₂ Sn/Mg-20 h	2.10	273	406	11.0
Mg-0.58TiB ₂ ^[12]	0.65	78	352	17
Mg-1.98TiB ₂ ^[12]	0.76	81	365	19

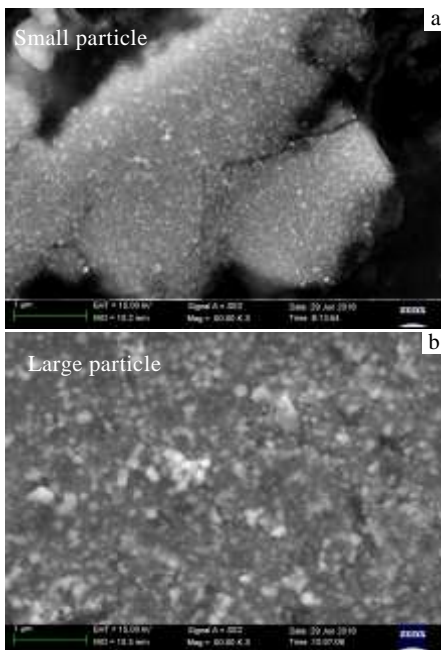


图 5 球磨 20 h Mg₂Sn/Mg 复合材料的不同尺寸混合颗粒相的高倍 SEM 照片(分别对应图 4c)

Fig.5 High magnification SEM images of Mg₂Sn/Mg composite milled for 20 h (corresponding to mixture particle phase in Fig.4c): (a) small particle and (b) large particle

2.4 Mg₂Sn/Mg 复合材料的力学性能

表 1 为 Mg₂Sn/Mg 复合材料的显微硬度及压缩力学性能。机械合金化时间 5 h, Mg₂Sn/Mg 复合材料表现出较好的力学性能 (HV 显微硬度 1.22 GPa、抗压强度 300 MPa、屈服强度 212 MPa、断裂应变 7.5%)。随着球磨时间的延长 (10 h), Mg₂Sn 相的含量不断增加, 复合材料的性能得到进一步的提升。与 DMD 法制备的 TiB₂ 增强镁基复合材料^[12]相比, 尽管断裂应变有所降低, 但 Mg₂Sn/Mg 复合材料的硬度和强度均有明显的提高。

继续延长球磨时间至 20 h, Mg₂Sn/Mg 复合材料中 Mg₂Sn 相在含量增加的同时, 减小了 Mg₂Sn+Mg 混合颗粒相的尺寸, 并显著提高了其分散性。由此, 复合材料的各项力学性能进一步得到了全面提升: HV 显微硬度 2.10 GPa、抗压强度 406 MPa、屈服强度 273 MPa、断裂应变 11.0%。

Mg₂Sn/Mg 复合材料优良的力学性能主要与以下几个方面的原因有关。硬度测量时, 原位 Mg₂Sn 增强相对基体局部硬度压痕变形产生强烈的阻碍作用; 并且, 随 Mg₂Sn 相含量和分散性的提高, 阻碍能力不断增强。Mg₂Sn+Mg 混合颗粒相对基体载荷的分担承载作用以及阻碍基体位错移动的位错强化作用提高了复合材料的压缩性能; 此外, Mg₂Sn+Mg 混合颗粒相中类似析出的 Mg₂Sn 纳米晶还可以起到一定的沉淀强化作用。

3 结 论

1) 由于纳米 Sn 粉高的表面活性, 微米 Mg 粉和纳米 Sn 经短时 (5 h) 机械合金化即可生成大量 Mg₂Sn 相; 20 h 后, Sn 粉完全转变成 Mg₂Sn 相。

2) 热压烧结态 Mg₂Sn/Mg 复合材料的组织中, Mg₂Sn 纳米相以团簇的形式存在。Mg₂Sn 团簇随机械合金化时间的延长尺寸明显减小, 分布更加均匀。

3) Mg₂Sn/Mg 复合材料表现出优异的力学性能,

尤其经 20 h 机械化的样品, 其各项力学性能为: 显微硬度 2.10 GPa、抗压强度 406 MPa、屈服强度 273 MPa、断裂应变 11.0%。

参考文献 References

- [1] Du Wenbo(杜文博), Yan Zhenjie(严振杰), Wu Yufeng(吴玉锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 559
- [2] Fang C F, Wang L H, Hao H *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214: 551
- [3] Garcés G, Pérez P, Adeva P. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 615
- [4] Shen Jinlong(沈金龙), Li Sinian(李四年), Yu Tianqing(余天庆) *et al. Casting Technology*(铸造技术)[J], 2005, 26(4): 309
- [5] Tong Sri R, Tosangthum N, Yotkaew T *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 113: 52
- [6] Ying Weifeng(应伟峰). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3147
- [7] Dong Qun(董群), Chen Liqing(陈礼清), Zhao Mingjiu(赵明久) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2004, 18(4): 86
- [8] Fang C, Liu G, Hao H *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 658: 376
- [9] Hu Yong(胡勇), Yan Hong(闫洪), Chen Guoxiang(陈国香). *Foundry*(铸造)[J], 2008, 57(8): 757
- [10] Yang Guannan(杨冠男), Liu Ying(刘英), Li Wei(李卫). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2010, 39(18): 79
- [11] Ye H Z, Liu X Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 402: 162
- [12] Meenashisundaram G K, Seetharaman S, Gupta M. *Materials Characterization*[J], 2014, 94: 178

Microstructures and Properties of Mg₂Sn Nanoparticle-reinforced Mg Matrix Composites

Fang Canfeng, Wen Zhiheng, Hao Hai, Chen Guoqing, Zhang Xingguo

(Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province),

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Due to high surface activity of nano Sn powder, the mixture powders containing in-situ nano Mg₂Sn phase were synthesized efficiently by milling micro Mg powders and nano Sn powders. High-performance Mg₂Sn/Mg composites were then prepared by hot-press sintering from the milled mixture powders. Effect of milling time on microstructures and properties of Mg₂Sn/Mg composites were investigated. The results show that with the increase of milling time, the size of Mg₂Sn clusters consisting of Mg₂Sn nanophase decreases continuously, and Mg₂Sn clusters are distributed uniformly in the matrix. Moreover, the mechanical properties of sintered Mg₂Sn/Mg composites are also gradually improved.

Key words: magnesium matrix composites; mechanical alloying; hot-press sintering; Mg₂Sn nanoparticles

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