

Effects of Sn on the As-Cast Microstructure and Mechanical Property of ZK60 Magnesium Alloy

Bixun Huang, Jinmei Wu, Ruisan Liao, Minzhuang Huang*

Sanxiang Guangzhou Central Primary School of Zhongshan City, Zhongshan Guangdong
Email: zhhuang@live.cn

Received: Jul. 12th, 2018; accepted: Aug. 3rd, 2018; published: Aug. 10th, 2018

Abstract

Microstructures and phase compositions of as-cast ZK60 and ZK60-0.083Sn alloys were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Meanwhile, the tensile mechanical property at ambient temperature was tested. The results show that the as-cast microstructure is refined obviously when 0.083% Sn is added into ZK60 alloy. Meanwhile, the added metal Sn dissolves into the α -Mg matrix and MgZn₂ phase, and no Sn-containing new phase precipitates. The tensile mechanical property at ambient temperature is enhanced significantly. The tensile strength, yield strength and elongation can reach 265 MPa, 182 MPa and 13.0% for ZK60-0.083Sn alloy, with the improving amplitude of 18%, 52% and 44% compared with the ZK60 alloy, respectively.

Keywords

ZK60 Alloy, Sn Modification, Microstructure, Mechanical Property

Sn对ZK60镁合金铸态组织与力学性能的影响

黄比逊, 吴锦梅, 廖瑞三, 黄敏庄*

中山市三乡镇光后中心小学, 广东 中山
Email: zhhuang@live.cn

收稿日期: 2018年7月12日; 录用日期: 2018年8月3日; 发布日期: 2018年8月10日

*通讯作者。

摘要

利用光学显微镜、扫描电子显微镜和X射线衍射仪分析了铸态ZK60和ZK60-0.083Sn合金的组织和相组成，并测试了其室温拉伸力学性能。结果表明，在ZK60合金中添加0.083% Sn后，铸态组织发生明显细化，同时添加的Sn固溶于 α -Mg基体和MgZn₂相中，未生成含Sn的新相。室温拉伸力学性能显著提高，抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达265 MPa、182 MPa和13.0%，较ZK60合金分别提高18%、52%和44%。

关键词

ZK60合金，Sn变质，组织，力学性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁合金具有低密度、高比强度和比刚度、优异阻尼和导热性能等诸多性能，在汽车、通讯电子和航空航天等领域正得到日益广泛的应用[1]。变形镁合金呈现更高强度和更好延展性等综合性能，但是大多数镁合金受其晶体结构的限制而普遍存在塑性差的问题，因此有必要通过加强对镁合金变形机制的研究来开发新型高性能变形镁合金[2]。ZK60 合金是目前应用广泛的变形镁合金之一。稀土 RE 具有独特的核外电子排布及化学特性，可起到净化合金熔体、改善组织和提高性能等作用。目前国内研究人员已广泛开展了 Y [3] [4]、Ce [5]、Nd [6]、Yb [7]、Gd [8]、Ho [9] 和 Dy [10] 等对 ZK60 合金组织与性能影响的研究，开发出多种新型高性能变形镁合金。但 RE 价格普遍较贵，为此有必要通过添加较低廉的合金化元素来开发出适合于民用、不含 RE 的低成本高性能变形镁合金。金属 Sn 价格较低廉，且在 Mg 中的固溶度较大，达到 14.5% (质量分数)。研究人员已将 Sn 添加于 Mg-Al、Mg-RE 等系合金中，取得了良好的改善组织和提高性能效果[11] [12]，但 Sn 对 ZK60 合金组织与性能影响的研究未见报道。为此，本文将重点考察 ZK60 合金添加微量 Sn (0.083%) 后铸态组织与力学性能的演变规律，为后续开发低成本高性能变形镁合金提供技术参考。

2. 实验

ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金锭由工业纯 Mg、纯 Zn、纯 Sn 和 Mg-30%Zr (质量分数)中间合金在镁合金熔炼炉中熔炼而成。待纯 Mg 熔化后升温至 1003 K，依次将纯 Zn、中间合金和纯 Sn 加入熔体中；接着熔体在 1 h 内搅拌两次，以保证成分均匀性；然后加入精炼剂搅拌后升温至 1033 K，静置 30 min；最后待熔体温度冷却至 988 K，除渣后浇入预热温度 523 K 的楔形金属型模具中，得到铸态试样。在整个熔铸过程中，用 CO₂ + 0.2%SF₆ (体积分数)的混合气体保护熔体。

经打磨和抛光的试样用 4% 硝酸酒精溶液(体积分数)腐蚀后，分别在 Leica DM IRM 型光学显微镜 (OM) 和配有 OXFORD 7412 型能谱仪(EDS)的 JEOL JXA-8100 型扫描电子显微镜(SEM)上进行组织观察。在采用 Cu 靶的 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行相组成分析。小型板状标准拉伸试样在 DNS200 型万能材料试验机上进行室温拉伸试验，拉伸速度为 2 mm/min。用 SEM 观察拉伸断口形貌。

3. 结果与讨论

图1和图2分别为铸态ZK60和ZK60-0.083Sn合金的OM和SEM照片。可见，ZK60合金铸态组织较粗大，第二相较弥散分布。添加0.083%Sn后，铸态组织即发生较明显的细化，同时第二相未明显增多，但其形貌发生较大变化，有所破碎，且弥散分布的圆状第二相颗粒明显增多。

图3为铸态ZK60和ZK60-0.083Sn合金的EDS谱，其结果列于表1中。可见，ZK60合金铸态组织

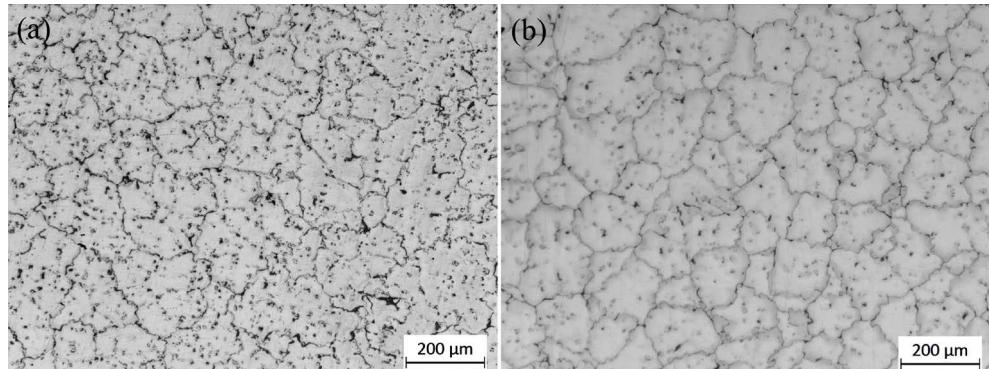


Figure 1. OM graphs of as-cast ZK60 (a) and ZK60-0.083Sn (b) alloys

图1. 铸态ZK60 (a)和ZK60-0.083Sn (b) 合金的OM照片

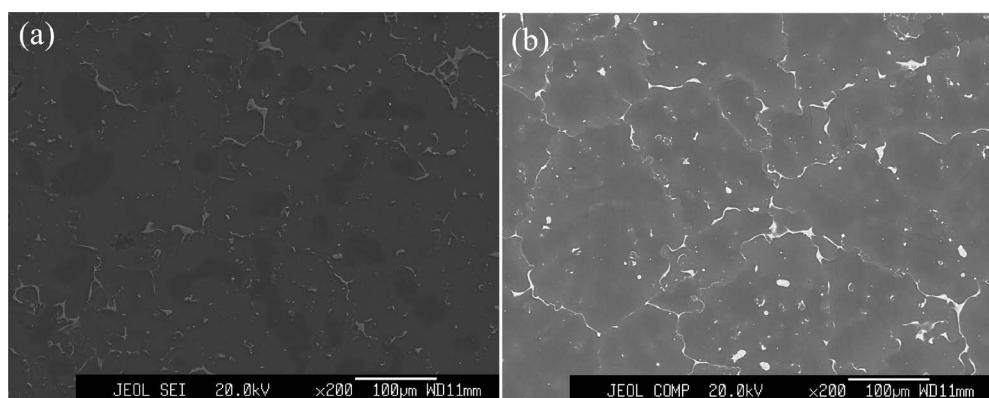


Figure 2. SEM graphs of as-cast ZK60 (a) and ZK60-0.083Sn (b) alloys

图2. 铸态ZK60 (a)和ZK60-0.083Sn (b)合金的SEM照片

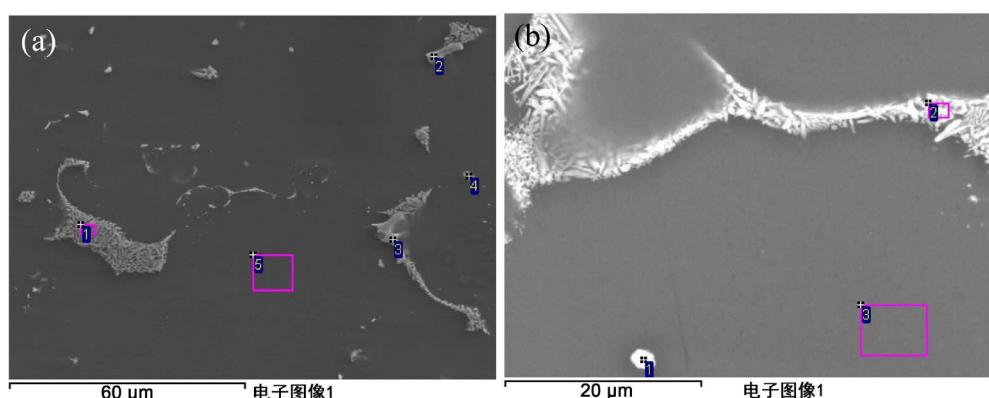


Figure 3. EDS spectra of as-cast ZK60 (a) and ZK60-0.083Sn (b) alloys

图3. 铸态ZK60 (a)和ZK60-0.083Sn (b)合金的EDS 谱

除固溶少量 Zn 和 Zr 的 α -Mg 基体外，还存在两种不同形态的 Mg-Zn 相，分别含极少量 Zr (见图 3(a)中谱图 1 和谱图 4) 和含较多量 Zr (见图 3(a)中谱图 2 和谱图 3)，同时未发现单质 Zr。添加 0.083%Sn 后，铸态组织中未观察到明显的含 Sn 新相。

Table 1. EDS results of as-cast ZK60 and ZK60-0.083Sn alloys (atomic percent, at.%)**表 1.** 铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金的 EDS 结果(原子百分数, at.%)

Alloy	Position in Figure 3	Mg	Zn	Zr
ZK60	Spectrum 1	61.87	38.06	0.07
	Spectrum 2	21.11	60.29	18.60
	Spectrum 3	30.15	54.58	15.27
	Spectrum 4	72.78	26.97	0.25
	Spectrum 5	98.26	1.60	0.14
ZK60-0.083Sn	Spectrum 1	59.50	31.30	9.20
	Spectrum 2	71.93	28.07	-
	Spectrum 3	96.84	3.16	-

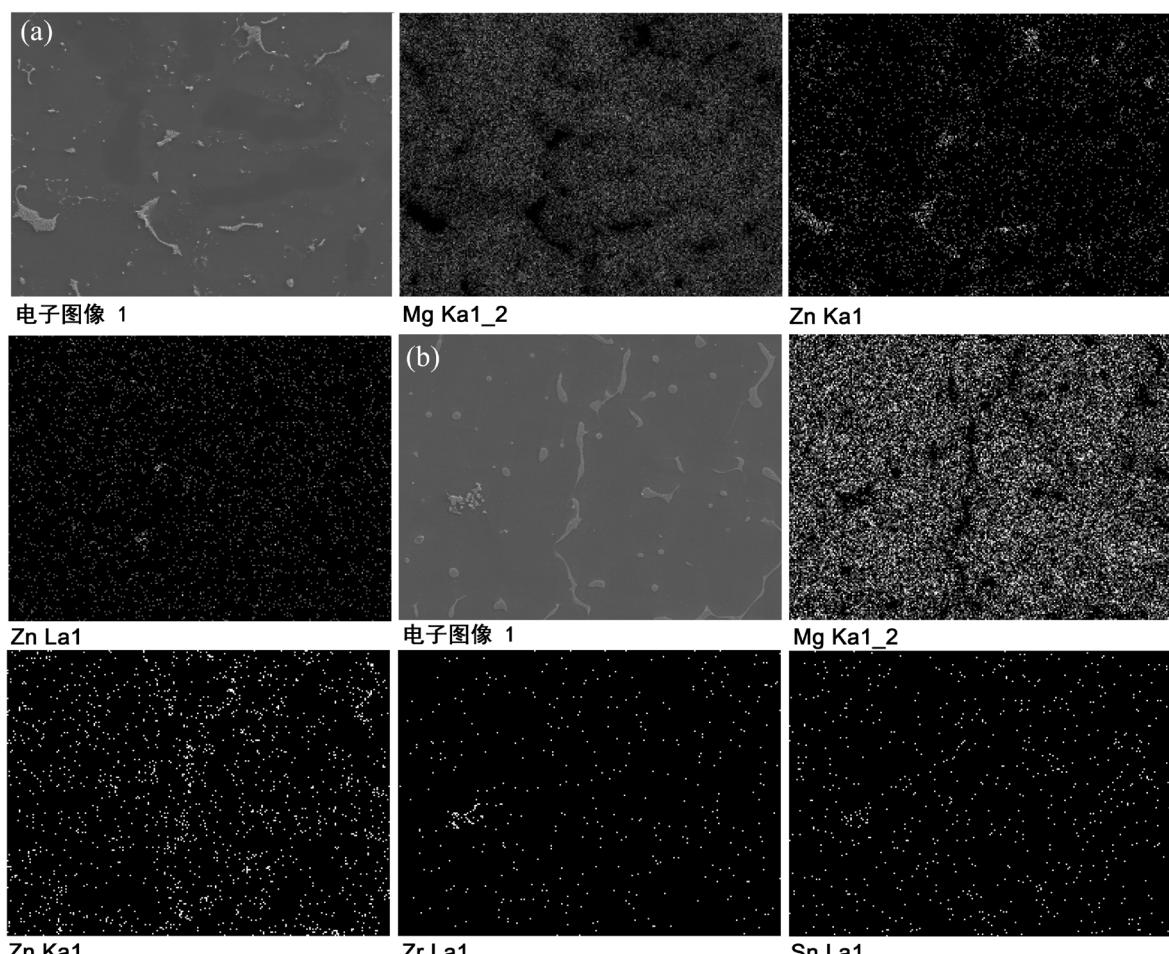
**Figure 4.** Distribution of each element among as-cast ZK60 (a) and ZK60-0.083Sn (b) alloys**图 4.** 铸态 ZK60 (a)和 ZK60-0.083Sn (b)合金组织中各元素的分布图

图 4 为铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金组织中各元素的分布图。可见, ZK60 合金铸态组织中 Zn 元素除少量固溶于 α -Mg 基体外, 大部分分布于晶界处, 形成 Mg-Zn 相; Zr 元素分布较均匀。添加 0.083%Sn 后, Sn 亦较均匀分布, 未出现明显的偏聚现象。

为了确定相组成, 分析了铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金的 XRD 谱(见图 5)。可见, 铸态 ZK60 合金的 XRD 谱除绝大部分 α -Mg 基体的峰外, 还存在 MgZn₂ 相的峰; 添加 0.083%Sn 后, 未观察到其它相的峰, 只是 α -Mg 基体的各峰相对强弱有所差异, 如 34.4°、63.2°、72.7°和 90.6°等处的衍射峰强度明显增强, 而 57.4°、81.6°和 94.5°等处的衍射峰强度明显减弱。这可能是由于添加的 Sn 部分固溶于 α -Mg 基体中所导致。这再次表明, 在 ZK60 合金中添加 Sn 后未存在含 Sn 新相, 添加的 Sn 固溶于 α -Mg 基体和 Mg-Zn 相中。

关于镁合金晶粒细化机理目前还不完全清楚, 不同的晶粒细化方法(包括合金化和变质处理法)其细化机理亦不相同, 但其基本出发点均为增加形核速率和抑制晶核长大[2] [13]。镁合金熔体中, 影响晶粒细化的重要因素是溶质偏析和形核质点。偏析能力良好的溶质和有效的形核质点是晶粒细化过程必不可少的两因素, 溶质偏析导致枝晶生长的液-固界面前沿产生成分过冷, 从而阻碍枝晶的生长并提供激活成分过冷区内形核质点的驱动力; 而形核质点的形核能力决定凝固开始及成分过冷区内有效晶核的数量。溶质元素的作用可用生长抑制因子 GRF 来表示[14]: $GRF = \sum_i m_i c_{o,i} (k_i - 1)$, 式中: m_i 为第 i 组元二元相图

中的液相线斜率, $c_{o,i}$ 和 k_i 分别为第 i 组元的初始浓度和溶质分配系数。一般而言, GRF 值越大, 细化能力越强。Sn 在镁合金中的 GRF 达到 1.47 [14], 因此 Sn 对镁合金具有较好的细化组织效果, 表现为 ZK60 合金中添加少量 Sn (0.083%)后铸态组织即发生明显的细化效果。

表 2 为铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金的室温拉伸力学性能。可见, 铸态 ZK60 合金呈现较好的拉伸力学性能, 抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 225 MPa、120 MPa 和 9.0%。添加 0.083%Sn 后, 拉伸力学性能显著提高, 抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高至 265 MPa、182 MPa 和 13.0%, 较 ZK60 合金分别提高 18%、52% 和 44%。可见, 添加少量 Sn 即可显著提高 ZK60 合金的铸态室温拉伸力学性能。所有合金的铸态室温拉伸断口均呈现韧性断裂和脆性断裂的复合方式(见图 6)。ZK60 合金室温拉伸断口中存在较多韧窝。添加 0.083%Sn 后, 在保持韧窝的前提下, 还出现不同程度的蛇形滑移, 这与伸长率有所提高相一致。由于金属材料镁为多晶体, 位向不同的晶粒间相互约束, 滑移必然是沿着多个滑移系进行, 滑移系相互交叉, 从而形成蛇形滑移的特征。

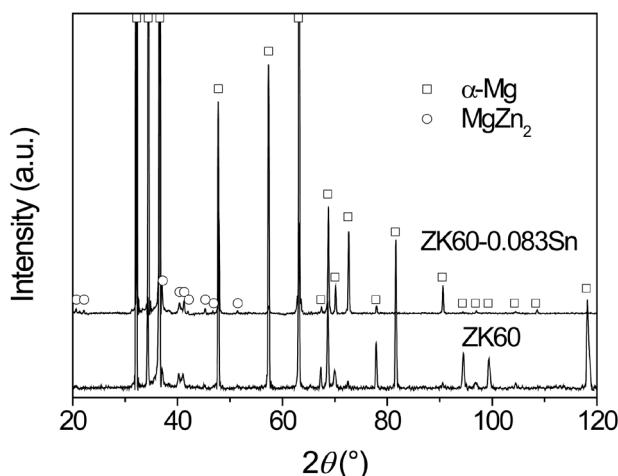


Figure 5. XRD spectra of as-cast ZK60 and ZK60-0.083Sn alloys

图 5. 铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金的 XRD 谱

Table 2. Tensile mechanical property at ambient temperature of as-cast ZK60 and ZK60-0.083Sn alloys
表 2. 铸态 ZK60 和 ZK60-0.083Sn 合金的室温拉伸力学性能

Alloy	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
ZK60	225	120	9.0
ZK60-0.083Sn	265	182	13.0

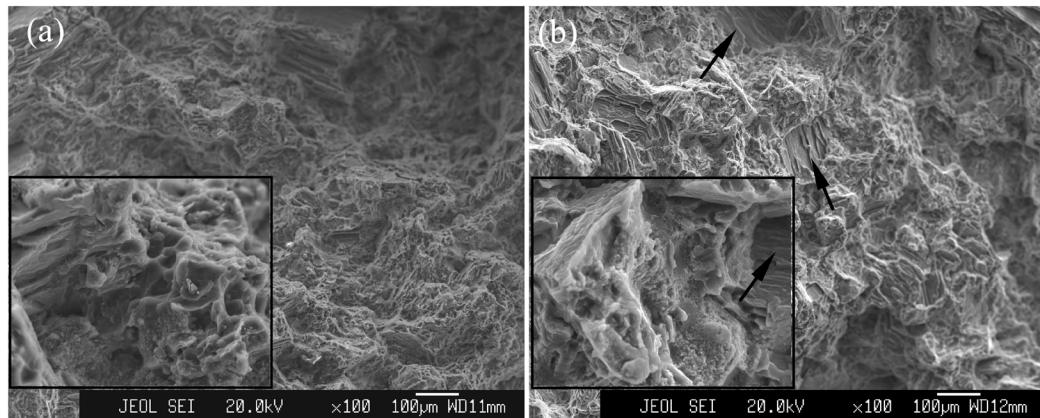


Figure 6. SEM morphology of tensile fractures at ambient temperature of as-cast ZK60 (a) and ZK60-0.083Sn (b) alloys. Illustrations are the graphs with high magnification. The arrows are the characteristic of snake slip

图 6. 铸态 ZK60 (a) 和 ZK60-0.083Sn (b) 合金的室温拉伸断口 SEM 形貌，插图为高倍照片，箭头为蛇形滑移特征

镁合金的强化机理主要包括细晶强化、固溶强化、析出强化、弥散强化和加工硬化等，其中细晶强化通常被认为是镁合金最主要的强化机理，研究人员亦遵循细化晶粒的主要思路已制备出一系列高性能镁合金。

晶界是滑移传递的有效障碍，晶界前方的应力集中使更多滑移系被激活，使合金的整体变形更均匀，从而提高合金强度和韧性。合金的屈服强度 σ_y 与晶粒直径 d 的关系可用 Hall-Petch 关系式来表示[15] [16]：

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (1)$$

式中： σ_0 为晶格摩擦力和 k 为 Petch 斜率。可见，合金的屈服强度随着晶粒尺寸的减小而提高。镁合金独立滑移系少，取向因子 $\cos\phi \cos\lambda$ 值小，Taylor 系数大， k 值高达 $250\sim280 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{-1/2}$ ，而铝合金和钢铁的 k 值分别仅为 68 和 $90 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{-1/2}$ ，因此具有 hcp 结构的镁合金通过细化组织来提高强度的效果更为明显。

在 ZK60 合金中添加少量 Sn (0.083%)后，铸态组织即发生明显的细化效果，同时添加的 Sn 固溶于 α -Mg 基体和 Mg-Zn 相中，细晶强化和固溶强化两者的共同作用导致合金的拉伸力学性能显著提高。

4. 结论

ZK60 合金加入 0.083%Sn 后，铸态组织发生明显的细化，添加的 Sn 固溶于 α -Mg 基体和 MgZn₂ 相中，未生成含 Sn 的新相；MgZn₂ 相有所破碎，形貌有所变化。合金的铸态室温拉伸力学性能明显提高，抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达 265 MPa、182 MPa 和 13.0%，较 ZK60 合金分别提高 18%、52% 和 44%。

致 谢

本论文受广东省中山市三乡镇光后中心小学科技教育名师工作室的资助。另外，特别感谢广东省材料与加工研究所的黄正华博士在试样制备、组织与性能分析以及论文撰写方面给予的特别帮助！

参考文献

- [1] Polmear, I.J. (1994) Magnesium Alloys and Applications. *Materials Science and Technology*, **10**, 1-14. <https://doi.org/10.1179/mst.1994.10.1.1>
- [2] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Luo, Z.P., Song, D.Y. and Zhang, S.Q. (1995) Strengthening Effects of Rare Earths on Wrought Mg-Zn-Zr-RE Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **230**, 109-114. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01893-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01893-X)
- [4] Xu, D.K., Liu, L., Xu, Y.B., et al. (2007) Effect of Microstructure and Texture on the Mechanical Properties of the As-Extruded Mg-Zn-Y-Zr Alloys. *Materials Science and Engineering A*, **443**, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.037>
- [5] Xia, C.Q., Wang Y.N., Wu A.R., et al. (2005) Effects of Cerium on Microstructure and Mechanical Properties of ZK60 Alloy. *Journal of Central South University of Technology*, **12**, 515 -520. <https://doi.org/10.1007/s11771-005-0114-x>
- [6] Li, Q., Wang, Q.D., Wang, Y.X., et al. (2007) Effect of Nd and Y Addition on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast Mg-Zn-Zr Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **427**, 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.054>
- [7] Yu, W.B., Liu, Z.Y., He, H., et al. (2008) Microstructure and Mechanical Properties of ZK60-Yb Magnesium Alloys. *Materials Science and Engineering A*, **478**, 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.027>
- [8] Huang, Z.H., Qi, W.J. and Xu, J. (2013) Effects of Gd on Microstructure and Mechanical Property of ZK60 Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, 2568-2576. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62769-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62769-7)
- [9] Huang, Z.H., Qi, W.J. and Xu, J. (2013) Microstructures and Mechanical Properties of ZK60-xHo Wrought Magnesium Alloys. *Materials Science Forum*, **747-748**, 359-368. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.747-748.359>
- [10] Huang, Z.H., Qi, W.J., Zheng, K.H., et al. (2013) Microstructures and Mechanical Properties of Mg-Zn-Zr-Dy Wrought Magnesium Alloys. *Bulletin of Materials Science*, **36**, 437-445. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0469-9>
- [11] Park, S.H., Jung, J.G., Yoon, J.H., et al. (2015) Influence of Sn Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-8Al-2Zn Alloy. *Materials Science and Engineering A*, **626**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.039>
- [12] Lim, H.K., Sohn, S.W., Kim, D.H., et al. (2008) Effect of Addition of Sn on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-MM (Misch-Metal) Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 515 -522. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.074>
- [13] 张诗昌, 魏伯康, 林汉同, 等. 钇及铈镧混合稀土对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 99-102.
- [14] Schmid-Fetzer, R. and Kozlov, A. (2011) Thermodynamic Aspects of Grain Growth Restriction in Multicomponent Alloy Solidification. *Acta Materialia*, **59**, 6133-6144. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.026>
- [15] Hall, E.O. (1951) The Deformation and Ageing of Mild Steel: III. Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society B*, **64**, 747-753. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
- [16] Petch, N.J. (1953) The Cleavage Strength of Polycrystals. *The Journal of the Iron and Steel Institute*, **174**, 25-28.

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org