文章编号：1004-0609(2010)02-0177-05

Mg-Sn-Y 三元系富 Mg 角 500 ℃等温截面的测定

赵宏达，任玉平，裴文利，郭　运，陈　冬，秦高梧

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室，沈阳 110004)

摘　要：采用合金法，利用 XRD、SEM-EDS 测定一系列 Mg-Sn-Y 三元合金在 500 ℃下富 Mg 角处相平衡关系及各相平衡成分，建立 Mg-Sn-Y 三元系在 500 ℃下富 Mg 角处的等温截面相图。结果表明：Mg-Sn-Y 三元系富 Mg 角处存在 Mg_2Sn、MgSnY、Sn_3Y_5 和 $Mg_{24+x}Y_5$ 4 种化合物与 α-Mg 固溶体平衡，从而构建 3 个三相区和 4 个两相区；Sn 在 α-Mg 基体中的固溶度为 2.5%~3.9%(摩尔分数)，Y 在 α-Mg 基体中的固溶度为 1.1%，但二者不能同时固溶到 α-Mg 基体中，同时 Sn_3Y_5 相中大约可以固溶 3.6%~4.1%的金属 Mg；由于 MgSnY 和 Sn_3Y_5 等一些高熔点化合物在高温下能够稳定存在，使得 Mg-Sn-Y 体系有可能成为一种潜在的新型耐热镁合金。

关键词：Mg-Sn-Y 三元系；相平衡；等温截面；固溶度

中图分类号：TG 113.14　　文献标识码：A

Determination of isothermal section of Mg-riched corner in Mg-Sn-Y ternary system at 500 ℃

ZHAO Hong-da, REN Yu-ping, PEI Wen-li, GUO Yun, CHEN Dong, QIN Gao-wu

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: By equilibrated alloy method the phase equilibria relation and phase equilibria composition of the Mg-riched corner in the Mg-Sn-Y ternary system at 500 ℃ were determined by XRD and SEM-EDS, thus the isothermal section of this ternary system was constructed. The results show that four intermetallic compounds exist in equilibrium with the α-Mg solid solution, i.e. Mg_2Sn, MgSnY, Sn_3Y_5 and $Mg_{24+x}Y_5$. Therefore, three three-phase regions and four two-phase regions are constructed. The solubility of Sn and Y in the α-Mg solid solution are 2.5%−3.9% and 1.1% (mole fraction), respectively, but they can not be simultaneously soluted in α-Mg solid solution. In addition, about 3.6%−4.1% Mg is detected in the Sn_3Y_5 phase. Due to high thermal stability of the compounds such as MgSnY and Sn_3Y_5, it is thus expected that the Mg-Sn-Y-based alloy could be a promising creep resistant alloy by appropriate alloy design and processing.

Key words: Mg-Sn-Y ternary system; phase equilibrium; isothermal section; solubility

作为广泛应用的AZ和AM系镁合金，由于其高温强度和抗蠕变性能较差，成为限制其应用于汽车发动机等耐高温零部件的瓶颈[1−4]。目前Mg-Sn基做为新型的抗蠕变耐热镁合金而受到广泛关注[5−8]。LIU等[5]对Mg-Sn二元合金耐热性能的研究结果表明，由于存在高熔点热稳定相Mg_2Sn(熔点770.5 ℃)，在150 ℃时Mg-7% Sn合金具有与AE42合金相当的抗蠕变能力[5]。在Mg-5% Sn合金的基础上添加2% Di后，由于在合金中形成具有更高热稳定性的Sn-Di二元金属间化合物，使得该合金的抗蠕变性能优于AE42合金的[9−10]。Mg-Sn-Zn-Y四元合金的研究结果表明，合金中存在MgSnY、Mg_2Sn和MgZn等金属间化合物，使得其综合

基金项目：国家“十一五”重点科技资助项目(2006BAE04B09-7)；国家自然科学基金重点资助项目(50731002)；辽宁省教育厅重点实验室资助项目(2008S089)

收稿日期：2009-03-31；修订日期：2009-05-26

通信作者：秦高梧，教授，博士；Tel: 024-83683772；E-mail: qingw@smm.neu.edu.cn

性能得到显著改善[11]。LIM等[12−13]研究表明：在Mg-MM(misch-metal)合金中加入适量的Sn，形成$Mg_3RE_1Sn_1$粒子，取代原二元合金中的$Mg_{12}MM$相，提高了该合金的延展性。这意味着添加少量的稀土(RE)元素能够大幅度地提高Mg-Sn基镁合金的综合力学性能。然而，作为合金化改性的基础，有关Mg-Sn-RE系相图的研究鲜有报道，从而限制了新型耐热镁合金的研制。由于Y是镁合金中重要的常用添加RE类元素，因此本研究采用合金法对Mg-Sn-Y三元系富Mg角500 ℃等温截面进行研究，为优化Mg-Sn-Y基新型镁合金的设计提供基础。

1 实验

本实验制备合金的原料采用纯 Mg99.99%，纯Sn99.99%以及 Mg-50% Y 中间合金。实验所设计的合金成分如表 1 所列。采用石墨坩埚，在有高纯氩气保护气氛的中频感应炉中熔制。然后在(500±2) ℃下平衡处理 120 h 后水淬。所有试样经过机械研磨，抛光后不经过化学侵蚀，采用 HITACHI S3400N 型扫描电镜进行组织以及能谱成分分析。平衡处理后合金的相结构在 PANALYTICAL B.V PW3040/60 X 射线衍射仪上进行，采用 Cu 靶，加速电压 40 kV，电流 40 mA，扫描速度 4(°)/min。

表 **1** 实验设计合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of designed Mg-Sn-Y alloys (mole fraction, %)

Alloy	*x*(Mg)/%	*x*(Sn)/%	*x*(Y)/%
$Mg_{80}Sn_{15}Y_5$	80	15	5
$Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$	60	25	15
$Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$	70	20	10
$Mg_{85}Sn_5Y_{10}$	85	5	10
$Mg_{80}Sn_5Y_{15}$	80	5	15

2 结果与讨论

图 1 所示为 $Mg_{80}Sn_{15}Y_5$、$Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$ 和 $Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$ 合金在 500 ℃平衡处理后的显微组织，都是由暗、亮和灰 3 个相组成。能谱成分分析结果如表 2 所列，结合 3 个合金在 500 ℃平衡处理后的 XRD 分析结果(见图 2)，确定暗相是 α-Mg 固溶体，亮相为 Mg_2Sn，灰色相中 Mg、Sn、Y3 种元素的摩尔比接近

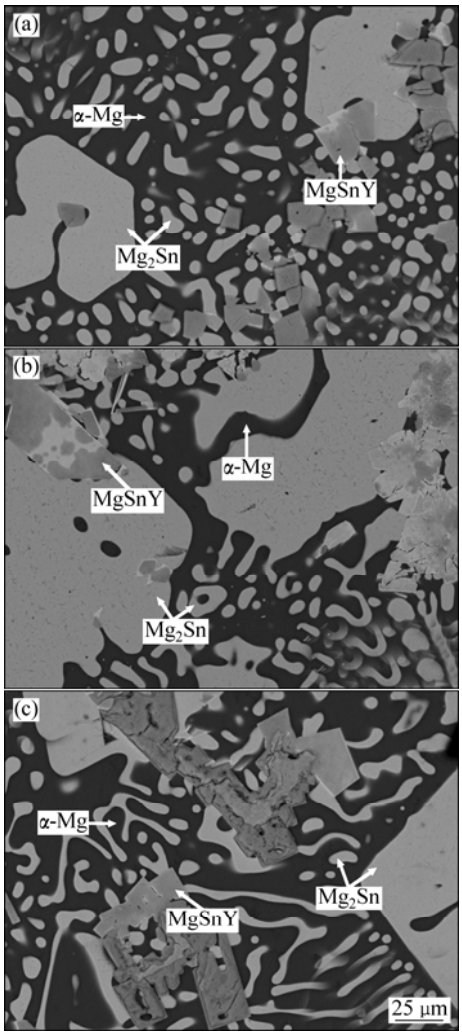

图 **1** 在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{80}Sn_{15}Y_5$ 合金(a)、$Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$ 合金(b)和 $Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$ 合金(c)的微观组织

Fig.1 Microstructures of different alloys after heat-treatment at 500 ℃ for 120 h: (a) $Mg_{80}Sn_{15}Y_5$; (b) $Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$; (c) $Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$

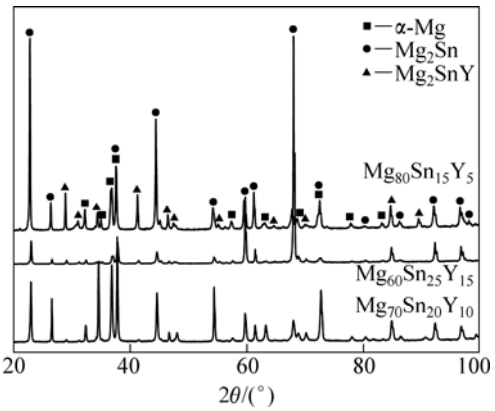

图 **2** 在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{80}Sn_{15}Y_5$、$Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$ 和 $Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$ 合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $Mg_{80}Sn_{15}Y_5$, $Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$ and $Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$ alloy after heat-treatment at 500 ℃ for 120 h

1:1:1，根据 GRONY[11]和 RASHKOVA 等[14]的研究结果，确定该相为 MgSnY 相。因此，Mg-Sn-Y 三元系在 500 ℃富 Mg 角处存在 α-Mg、Mg_2Sn 和 MgSnY 三相平衡区。该温度下的三相平衡成分如表 2 所列。

表 2　Mg-Sn-Y 三元系在 500 ℃下平衡相的组成以及各相成分

Table 2　Equilibrium phase constituents and compositions in Mg-Sn-Y ternary system at 500 ℃

Alloy	Equilibrium phase constiuent	Equilibrium phase composition/%		
		x(Mg)	x(Sn)	x(Y)
$Mg_{80}Sn_{15}Y_5$	α-Mg	97.4	2.6	0
	Mg_2Sn	66.0	34.0	0
	MgSnY	31.6	32.8	35.6
$Mg_{60}Sn_{25}Y_{15}$	α-Mg	97.4	2.6	0
	Mg_2Sn	65.6	34.4	0
	MgSnY	32.6	33.4	34.0
$Mg_{70}Sn_{20}Y_{10}$	α-Mg	97.5	2.5	0
	Mg_2Sn	65.7	34.3	0
	MgSnY	32.7	31.5	35.8
$Mg_{85}Sn_5Y_{10}$	A-Mg	98.9	0	1.1
	Sn_3Y_5	3.6	35.1	61.3
$Mg_{80}Sn_5Y_{15}$	α-Mg	96.1	0	3.9
	Sn_3Y_5	4.1	34.9	61.0
	$Mg_{24+x}Y$	85.6	0	14.4

图 3 所示为在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ 合金的显微组织。由图 3 可知，该组织由暗和亮两相组成，结合 XRD 分析(见图 4)结果及其 EDS 分析结果(见表 2)，确定暗相是 α-Mg 固溶体，亮相是 Sn_3Y_5。因此，Mg-Sn-Y 三元系在 500 ℃富 Mg 角处存在 α-Mg/ Sn_3Y_5 二相平衡区。同时测得 Mg 在 Sn_3Y_5 中的固溶度。

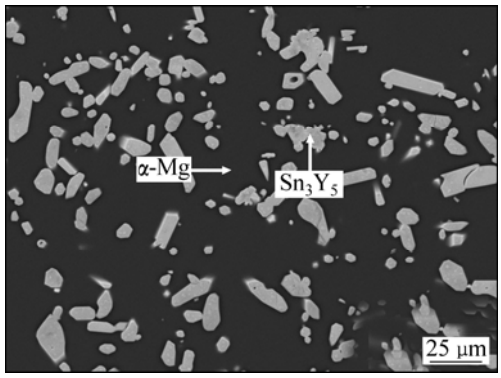

图 3　在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ 合金的 SEM 像

Fig.3　SEM image of $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ alloy after heat-treatment at 500 ℃for 120 h

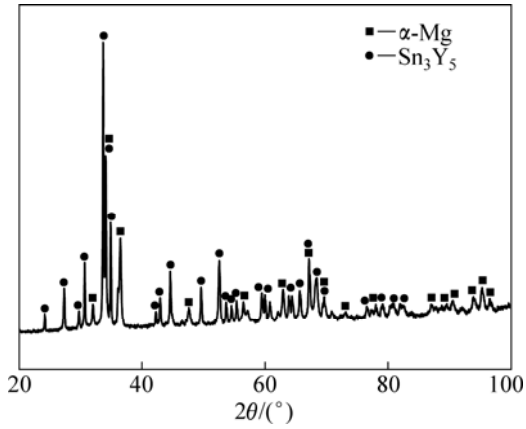

图 4　在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ 合金的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ alloy after heat-treatment at 500 ℃ for 120 h

图 5 所示为在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ 合金的显微组织。由图 5 可以看出，该组织由暗、亮和灰三相组成。结合 XRD 分析(见图 6)以及 EDS 分析结果(见表 2)可以确定暗相是 α-Mg 固溶体，亮相是 Sn_3Y_5，灰相是 $Mg_{24+x}Y_5$。所以，Mg-Sn-Y 三元系在 500 ℃富 Mg 角处存在 α-Mg、Mg_2Sn 和 MgSnY 三相平衡区。在 500 ℃时 $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ 合金中 Y 在 α-Mg 中的固溶度为 3.9%(摩尔分数)，该值大于 Mg-Y 二元系在 500 ℃时 Y 在 Mg 中的最大固溶度(2.9%)，而 Mg 在 Sn_3Y_5 相中的固溶度(4.1%)大于上述提到的 $Mg_{85}Sn_5Y_{10}$ 合金中 α-Mg/Sn_3Y_5 两相平衡时的

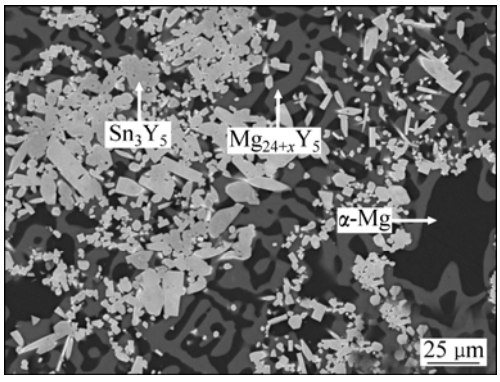

图 5　在 500 ℃平衡处理 120 h 后 $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ 合金的 SEM 像

Fig.5　SEM image of $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ alloy after heat-treatment at 500 ℃for 120 h

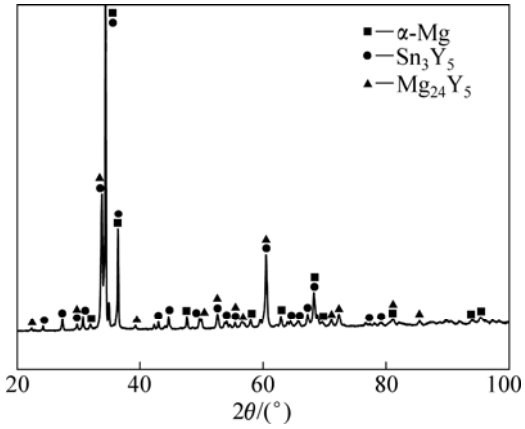

图 6 在 500 ℃处理 120 h 后 $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ 合金平衡组织的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of $Mg_{80}Sn_5Y_{15}$ alloy after heat-treatment at 500 ℃ for 120 h

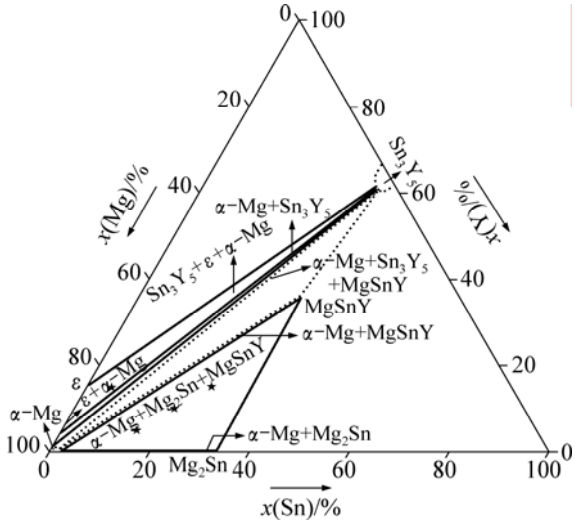

图 7 在 500 ℃下 Mg-Sn-Y 三元系富镁角的等温截面

Fig.7 Isothermal section of Mg-riched corner in Mg-Sn-Y ternary system at 500 ℃ (Dot lines denote estimated results and stars mean alloys used for equilibrium heat treatment)

固溶度(3.6%)。

基于上述合金在平衡处理后的检测结果，构建 Mg-Sn-Y 三元系 500 ℃下富 Mg 角处的等温截面图，如图 7 所示。由图 7 可以看出，合金中存在三元化合物 MgSnY 与 α-Mg 固溶体相平衡。除了二元化合物 Mg_2Sn 和 $Mg_{24+x}Y_5$ 与 α-Mg 固溶体相平衡，还存在着 Sn-Y 二元系的化合物 Sn_3Y_5 与 α-Mg 固溶体相平衡。Mg 元素可以固溶在化合物 Sn_3Y_5 中，但是 Y 元素不会固溶在 Mg_2Sn 中，Sn 元素也不会固溶于 $Mg_{24+x}Y_5$ 中。

KANG 等[15]报道在 Mg-8Sn-3Al-1Si 合金中，基体以及沿晶界处存在着热稳定性高的 Mg_2Sn(770.5 ℃)相，同时含有少量熔点更高的热稳定相 Mg_2Si(1 085 ℃)，该合金在 150 ℃、50 MPa 的环境下其蠕变率仅为相同条件下 AZ91 合金蠕变率的十分之一。LEE 等[16]研究表明，在 Mg-5Al-2Si 合金中添加适量的 Sn，形成细小的 Mg_2Sn 粒子，可以提高该合金室温和高温(150 ℃)下的屈服强度以及抗拉强度，当 Sn 的含量增加至 6%，该合金的蠕变率为 3.22×10^{-5} s^{-1}，低于 Mg-5Al-2Si 合金的 8.97×10^{-5} s^{-1}，进一步的研究表明[17−19]，形成的金属间化合物熔点高、热稳定性强，而且具有固溶强化和晶界强化的效果，从而对提高镁合金的抗蠕变性能有良好的作用。LIU 等[10]研究表明，在 Mg-5% Sn 合金中加入 2% Di，合金中存在热稳定相 Mg_2Sn 的同时，还存在熔点更高、热稳定性更强的羽毛状 Sn-Di(1 600 ℃)相，从而进一步提高了该合金的高温强度和抗蠕变性能。综合以上分析结果可知，提高镁合金耐热性能的主要途径是通过微合金化，一方面在晶界上形成热稳定性高的强化相，钉扎晶界抑制晶界滑移，另一方面在基体上析出弥散强化相，形成固溶强化和析出强化效应，从而改善镁合金的力学性能，所以强化相的热稳定性对耐热镁合金的抗蠕变性能有决定性的影响。对于 Mg-Sn 二元合金，在 α-Mg 基体以及晶界上存在弥散分布的 Mg_2Sn 相，可以明显改善合金的抗蠕变性能和抗拉强度[20]，在此基础上添加 Y 元素，通过对 Mg-Sn-Y 三元系 500 ℃下富 Mg 角处的等温截面图研究可知，该合金中存在的 MgSnY 相与 α-Mg 基体平衡，且其热稳定性比 Mg_2Sn 相的热稳定性高[11]，该相对阻止亚晶界的滑移非常有效，同时该合金体系中还存在与 α-Mg 基体平衡且熔点更高的 Sn_3Y_5(1 940 ℃)相，因而 Mg_2Sn，MgSnY 和 Sn_3Y_5 相均可做为 Mg-Sn-Y 以及 Mg-Sn-Y-合金体系中重要的强化相。另有研究证实[12]，在 Mg-MM 合金中添加适量的 Sn 形成棒状的 $Mg_3RE_1Sn_1$ 相，使得 Mg-MM-Sn 合金在具有一定强度的同时，其延展性得到了提高。基于本文作者测定的 Mg-Sn-Y 系相图信息，通过合金设计和制备工艺控制，调整析出相的形态和分布，以期获得具有较高高温强度和延展性、低蠕变速率的 Mg-Sn-Y 系新型耐热镁合金，目前该体系的合金设计以及性能研究工作正在进行中。

3 结论

1) 由合金法建立了 Mg-Sn-Y 三元系 500 ℃下富

Mg 角处等温截面相图。实验证实了在该三元合金体系中存在 3 个三相区(α-Mg+Mg_2Sn+MgSnY，α-Mg+Sn_3Y_5+MgSnY 和 α-Mg+Sn_3Y_5+α-$Mg_{24+x}Y_5$)和 4 个两相区 (α-Mg+Sn_3Y_5，α-Mg+Mg_2Sn，α-Mg+MgSnY 和 α-Mg+α-$Mg_{24+x}Y_5$)。

2) 实验证实了在该等温截面存在一个三元化合物 MgSnY(摩尔比为 1:1:1)。

3) 在 500 ℃时 Sn 在 α-Mg 中的固溶度为 2.5%~3.9%，Y 在 α-Mg 中的固溶度为 1.1%；Sn 和 Y 不能同时固溶于 α-Mg 中，在 Sn_3Y_5 相中大约可以固溶 3.6%~4.1%的金属 Mg。

REFERENCES

[1] KIM N J. Design of high performance structural alloys using second phases[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449/451: 51−56.

[2] MORDIKE B L. Development of highly creep resistant magnesium alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 391−394.

[3] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties-applications-potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302(1): 37−45.

[4] 张剑平, 艾云龙, 陈乐平. AZ91 镁合金的抗高温蠕变性能和腐蚀性能的研究近况[J]. 铸造, 2007, 56(8): 779−783.
ZHANG Jian-ping, AI Yun-long, CHEN Le-ping. The recent research on properties of high temperature creep and corrosion of AZ91 magnesium alloy[J]. Foundry, 2007, 56(8): 779−783.

[5] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, WEI S H, NIU G. The microstructure, tensile properties, and creep behaviour of as-cast Mg-(1-10)% Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440(1/2): 122−126.

[6] BAMBERGER M, DEHM G. Trends in the development of new Mg alloys[J]. Annual Reviews Materials Research, 2008, 38: 505−533.

[7] KANG D H, PARK S S, OH Y S, KIM N J. Effect of nano-particles on the creep resistance of Mg-Sn based alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449/451: 318−321.

[8] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 55−60.
SUN Yang-shan, WENG Kun-zhong, YUAN Guang-yin. Effect of Sn on the microstructure and mechanical properties of Mg alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55−60.

[9] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, HUANG D M, NIU G. The microstructure and mechanical properties of permanent-mould cast Mg-5% Sn-(0-2.6)wt% Di alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 437(2): 348−355.

[10] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, WEI S H, NIU G. Tensile and indentation creep behavior of Mg-5Sn and Mg-5 Sn-2 Di alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 464(1/2): 124−128.

[11] GORNY A, BAMBERGER M, KATSMAN A. High temperature phase stabilized microstructure in Mg-Zn-Sn alloys with Y and Sb additions[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 10014−10022.

[12] LIM H K, SOHN S W, KIM D H, LEE J Y, KIM W T, KIM D H. Effect of addition of Sn on the microstructure and mechanical properties of Mg-MM(misch-metal) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 454(1/2): 515−522.

[13] LIM H K, SOHN S W, KIM D H, LEE J Y, KIM W T, KIM D H. Effects of alloying elements on microstructures and mechanical properties of wrought Mg-MM-Sn alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1/2): 308−314.

[14] RASHKOVA B, KECKES D J, LEVI G, GORNY A, BAMBERGER M. Microstructural evolution and phase formation in novel Mg-Zn based alloys[C]//KAINER K U. Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications, Viley-VCH, 2007: 486−491.

[15] KANG D H, PARK S S, KIM N J. Development of creep resistant die cast Mg-Sn-Al-Si alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 413/414: 555−560.

[16] LEE S W, PARK B Y, PARK Y H, PARK I M. Effect of Sn on the microstructure and mechanical properties of Mg-5Al-2Si alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2008, 24(3): 296−298.

[17] KOZLOV A, OHNO M, ARROYAVE R, LIU Z K, SCHMID-FETZER R. Phase equilibria, thermodynamics and solidification microstructures of Mg-Sn-Ca alloys, Part 1: Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ternary Mg-Sn-Ca system[J]. Intermetallics, 2008, 16(2): 299−315.

[18] HUANG Y D, HORT N, LEIL T A, KAINER K U, LIU Y L. Effect of microstructural inhomogeneity on creep response of Mg-Sn alloys[J]. Key Engineering Materials, 2007, 345/346: 561−564.

[19] PEKGULERYUZ M O, KAYA A A. Creep resistant magnesium alloys for power train applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 866−878.

[20] 魏尚海, 陈云贵, 刘红梅, 唐永伯, 肖素芬, 牛　高, 章晓萍. Mg-5wt%Sn 合金铸态和时效态的高温蠕变性能[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 104−107.
WEI Shang-hai, CHEN Yun-gui, LIU Hong-mei, TANG Yong-bo, XIAO Su-fen, NIU Gao, ZHANG Xiao-ping. Compressive creep behavior of as-cast and aging-treated Mg-5 wt% Sn alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(3): 104−107.

(编辑　龙怀中)