

# 热处理对 Mg-3Sn-1Y 合金显微组织及显微硬度的影响

徐春杰<sup>1</sup>, 屠 涛<sup>1</sup>, 马 涛<sup>1</sup>, 余 玲<sup>1</sup>, 张忠明<sup>1</sup>, 王锦程<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;

2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 在电阻炉中采用熔剂保护熔铸 Mg-3Sn-1Y(质量分数, %)合金, 并通过 Olympus GX71 光学显微镜(OM)、装备能谱(EDS)的 FEI QUANTA 400 型扫描电镜(SEM)、RigakuD/max-3C 型 X 射线衍射(XRD)、TUKON2100 维氏型硬度计和 CRY-2P 型 DTA 差热分析仪等分析合金的铸态组织、固溶及时效热处理对组织和时效硬化的影。结果表明, Mg-3Sn-1Y 合金铸态组织由  $\alpha$ -Mg 枝晶、枝晶间断续网状  $Mg_2Sn$  相和弥散分布的细小颗粒及短棒状  $MgSnY$  相组成。固溶处理后  $Mg_2Sn$  相已完全固溶, 而具有高温稳定性的  $MgSnY$  相依然分布在基体中。加入 Y 元素可以提高合金的高温稳定性。Mg-3Sn-1Y 合金具有典型的时效硬化特征, 时效温度提高, 一定程度上有利于时效峰出现; 但时效温度过高, 基体组织的长大将降低析出强化作用, 延缓峰值硬度的出现。

**关键词:** Mg-3Sn-1Y 镁合金; 微观组织; 固溶热处理; 时效硬化

中图分类号: TG 146.2; TG 113

文献标志码: A

## Effects of heat treatment on microstructure and microhardness of Mg-3Sn-1Y alloy

XU Chun-jie<sup>1</sup>, TU Tao<sup>1</sup>, MA Tao<sup>1</sup>, YU ling<sup>1</sup>, ZHANG Zhong-ming<sup>1</sup>, WANG Jin-cheng<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** A nominal composition of Mg-3Sn-1Y (mass fraction, %) magnesium alloy was prepared by casting with flux protection in electric-resistance furnace. The microstructures as-cast, solution treatment and aging hardening of the Mg-3Sn-1Y alloy by different aging treatments after solution treatment were investigated by an Olympus GX71 optical microscope (OM), an FEI QUANTA 400 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS), a RigakuD/max-3C X-ray diffraction (XRD), a TUKON2100 Vickers hardness tester and a CRY-2P differential thermal analyzer (DTA). The results show that as-cast Mg-3Sn-1Y alloy consists of dendritic  $\alpha$ -Mg and intermittent mesh inter-dendrite boundaries  $Mg_2Sn$  phase, the dispersion tiny particles and fine rod-shaped  $MgSnY$  phase. After the solution treatment, the  $Mg_2Sn$  phase is completely redissolved, and the  $MgSnY$  phase with the high temperature stability still distributes in the matrix. The addition of yttrium elements can improve the high temperature stability of Mg-Sn alloy. Mg-3Sn-1Y alloy exhibits obvious aging hardening characteristics. The increase of the aging temperature is advantageous to the occurrence of aging hardening peak to some extent. On the contrary, grain growth of the matrix will decrease the function of separation and strengthening and delay the appearance of aging hardening peak as the ageing temperature is too high.

**Key words:** Mg-3Sn-1Y magnesium alloy; microstructure; solution heat treatment; aging hardening

基金项目: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP201002); 陕西省教育厅科研计划资助项目(2010JK764, 2010JK769); 陕西省科技计划(工业攻关)项目(2010K10-08); 西安理工大学科学研究计划项目(101-210911)

收稿日期: 2012-01-13; 修订日期: 2012-10-15

通信作者: 徐春杰, 副教授, 博士; 电话: 13119153059; E-mail: xuchunjie@gmail.com

近几年来，随着现代工业的发展，迫切需要开发出价格低廉的新系列高性能镁合金，如其在高温条件下能够保持稳定的显微结构和良好的力学性能，此外还具有良好的工艺性能<sup>[1]</sup>。因此，开发耐热镁合金已成为镁合金研究的重要方向之一<sup>[2]</sup>。在镁合金中加入Sn通过普通凝固即可获得金属间化合物Mg<sub>2</sub>Sn相，其具有熔点高(770.5 °C)、硬度高、高温稳定性好等特点，对镁基体具有有效的弥散强化作用，不仅可以提高合金的室温力学性能，而且可有效提高合金的高温力学性能<sup>[3-5]</sup>，尤其是高温蠕变性能<sup>[6-7]</sup>。研究发现，向Mg-Sn系合金中添加微量Y<sup>[8]</sup>、Mn<sup>[9]</sup>和Ca<sup>[10-11]</sup>等能显著提高其高温强度及耐腐蚀性能，且具有显著的时效硬化特征<sup>[12]</sup>。GORNY等<sup>[13]</sup>研究表明，Mg-Sn-Zn-Y合金中的MgSnY、Mg<sub>2</sub>Sn和MgZn相显著改善了该合金的力学性能。LIM等<sup>[4,14]</sup>研究表明，向Mg-MM(Misch-metal)合金中加入Sn可以形成Mg<sub>3</sub>RE<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>强化相颗粒，并能提高该合金的塑性。由此可见，添加少量的稀土(RE)元素可有效改善Mg-Sn基镁合金的力学性能。

本文作者以Mg-3Sn-1Y合金为研究对象，研究该合金的铸态组织、固溶和时效热处理对其组织及时效硬化的影响，以期为Mg-Sn系耐热镁合金的开发提供基础。

## 1 实验

Mg-3Sn-1Y合金配制采用工业纯镁锭(*w*(Mg)>99.9%)，纯锡(*w*(Sn)>99%)及Mg-25%Y(质量分数)中间合金。合金在井式电阻坩埚炉中熔配，熔配过程采用RJ-2熔剂覆盖保护。在坩埚电阻炉中用石墨坩埚熔炼。熔炼过程如下：首先将电阻炉升温至720 °C，待纯镁锭在石墨坩埚中熔化后，依次将按照设计配比称量好的Mg-25%Y中间合金及纯锡放入镁液中融化，并将合金液升温至(750±10) °C，在该温度下将熔体搅拌并保温10 min以使合金液成分均匀；最后，将合金液降温至(720±5) °C并保温10 min，扒渣后将洁净的熔体浇入预热温度为300 °C的d 12 mm×110 mm的底注式金属型模具中，获得Mg-3Sn-1Y合金铸锭。将上述Mg-3Sn-1Y合金铸锭切割成尺寸为d 12 mm×10 mm的试样，在(480±2) °C保温14 h进行固溶处理，然后分别在180、240和300 °C进行时效处理，时效时间为4~36 h。

铸态金相试样取自铸锭底部，采用GX71型奥林巴斯光学显微镜(OM)进行组织观察；采用FEI QUANTA 400热场发射扫描电镜分析合金的组织及

EDS能谱；采用CRY-2P型差热分析仪进行DTA差热分析，升温速度10 °C/min，Ar保护。XRD分析采用RigakuD/max-3C型X射线衍射分析仪，辐射源Cu K<sub>α</sub>，步进扫描，步长0.02°，扫描范围20°~80°。硬度测试采用TUKON2100型显微维氏硬度计，加载载荷为0.2 N，保持时间为10 s，在同一实验条件下硬度测试3个点，取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

图1所示为Mg-3Sn-1Y合金铸态及经480 °C保温14 h固溶处理后的显微组织。铸态组织由α-Mg枝晶、断续网状化合物和弥散分布的细小颗粒及短棒状化合物组成，如图1(a)和(b)所示。表1所列为铸态和经固溶热处理后合金组织的EDS能谱分析结果，其中各点的位置如图1(b)和(d)所示。图2所示为铸态Mg-3Sn-1Y合金的XRD谱。EDS和XRD分析表明，断续网状化合物(A点)由Mg和Sn元素组成，为Mg<sub>2</sub>Sn相；短棒状(B点)及颗粒状化合物(C点)由Mg、Sn和Y元素组成，为MgSnY相，即Mg-3Sn-1Y合金铸态组织由枝晶α-Mg、枝晶间分布的Mg<sub>2</sub>Sn和MgSnY相组成。这与赵宏达等<sup>[15]</sup>对Mg-Sn-Y合金在500 °C下富Mg角处相平衡关系的研究结果相同。在凝固过程中，组织中析出的二元和三元化合物分布在α-Mg枝晶间，Mg-3Sn-1Y合金中Sn和Y元素偏析能力直接阻碍α-Mg枝晶生长，Sn和Y元素的作用可以分别用生长抑制因子(Growth restriction factor, η<sub>GRF</sub>)表示： $\eta_{GRF}=\sum m_i c_{o,i} (k_i - 1)$ ，其中*m<sub>i</sub>*为Mg-Sn或Mg-Y相图中液相线斜率，*c<sub>o,i</sub>*为合金中Sn或Y元素的原始含量，*k<sub>i</sub>*为溶质分配系数。*η<sub>GRF</sub>*值越大，对基体组织的细化能力越强。Sn在镁合金中的 $\eta_{GRF(Sn)}=1.47$ ，Y在镁合金中的 $\eta_{GRF(Y)}=1.70$ <sup>[16]</sup>。因此，高熔点元素Y的加入，不仅使Mg-Sn合金的偏析更为严重，而且影响其凝固过程，细化α-Mg枝晶。形成的高熔点MgSnY三元相能够作为抑制形核质点，促进形核、降低形核功，分布在枝晶间，对基体具有一定的强化作用。Mg-3Sn-1Y合金在凝固过程中Mg<sub>2</sub>Sn相沿一定的方向析出，尽管Y元素的加入可以细化基体，但局部仍存在无第二相脱溶析出区。可见，Y元素的加入并没有完全改变这种生长模式，如图1(a)中箭头所示，当*w*(Sn)≤3%时，Mg-Sn合金的析出和生长是沿热流方向进行的<sup>[17]</sup>。

与铸态组织相比，Mg-3Sn-1Y合金经固溶处理后

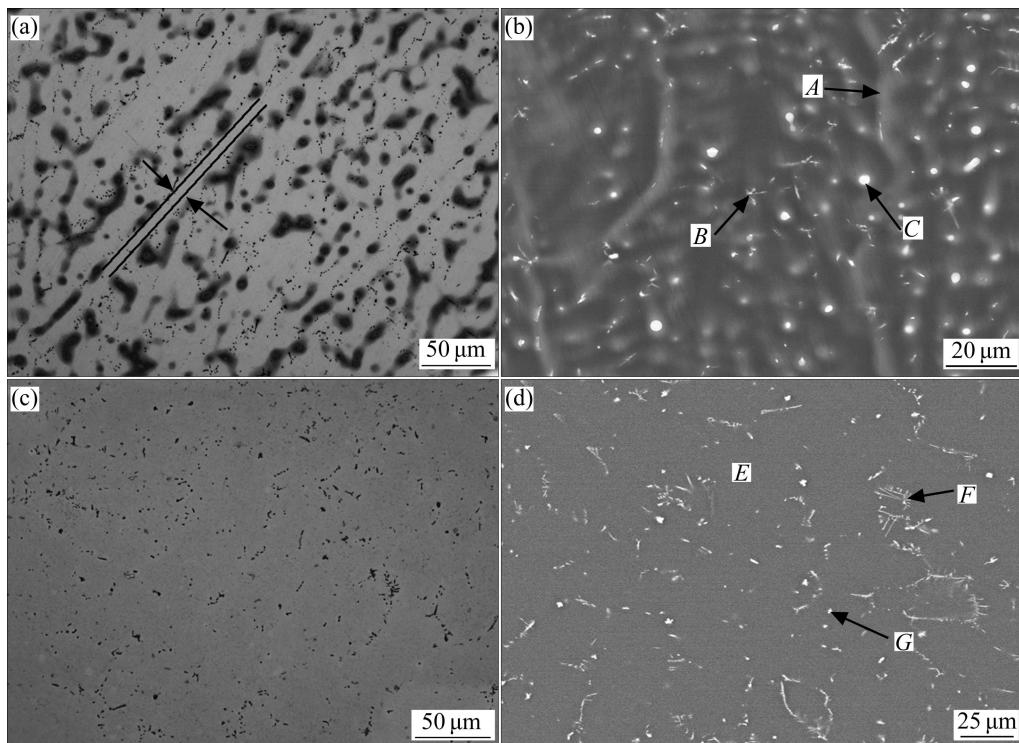


图 1 铸态及热处理态 Mg-3Sn-1Y 合金的显微组织

**Fig. 1** Microstructures of as-cast and heat-treated Mg-3Sn-1Y alloy: (a) OM image of as-cast alloy; (b) SEM image of as-cast alloy; (c) OM image of alloy heat-treated at 480 °C for 14 h; (d) SEM image of alloy heat-treated at 480 °C for 14 h

表 1 Mg-3Sn-1Y 合金铸态及经固溶热处理后的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of as-cast and heat-treated Mg-3Sn-1Y alloy

Point in Fig. 2	Mg		Y		Sn	
	w/%	x/%	w/%	x/%	w/%	x/%
A	87.24	97.09	—	—	12.76	2.91
B	90.19	97.72	1.44	0.43	8.37	1.86
C	90.97	97.82	2.52	0.74	6.51	1.43
E	96.75	99.32	—	—	3.25	0.68
F	88.64	97.13	4.22	1.26	7.15	1.60
G	67.69	89.66	17.29	6.26	15.12	4.07

断续网状化合物  $Mg_2Sn$  相已完全固溶, 但组织中的颗粒状和短棒状化合物依旧存在, 如图 1(c)和(d)所示。结合 EDS 的分析结果可知, 经固溶热处理后  $\alpha$ -Mg 基体中有 Sn 元素存在(E 点), 这表明在固溶处理过程中  $Mg_2Sn$  相发生了分解; 但是短棒状(F 点)及颗粒状(G 点)化合物仍保留, 这表明  $MgSnY$  是一种高温稳定相, 在此温度下进行固溶处理其分解缓慢。

图 3 所示为铸态 Mg-3Sn-1Y 合金的 DTA 曲线。由图 3 可知, 除合金的熔化峰外还有两个吸热峰, 结合 XRD 和铸态及固溶后的组织分析知, 其中 478.2 °C 处的吸热峰为  $Mg_2Sn$  相的相变峰。因此, 在 480 °C 进

行固溶处理时,  $Mg_2Sn$  相满足固溶条件。结合 XRD 分析结果可知, 601.8 °C 的吸热峰为  $MgSnY$  相的相变峰。LIU 等<sup>[3]</sup>采用 DSC 分析, 获得 Mg-5Sn 合金中  $Mg_2Sn$  相的固溶温度为 406 °C。因此, Mg-3Sn 合金中添加 Y 元素在一定程度上能提高  $Mg_2Sn$  相的固溶转变温度, 增强合金的热稳定性。

## 2.2 时效处理对合金显微硬度的影响

图 4 所示为 Mg-3Sn-1Y 合金经固溶处理(480 °C、14 h)后分别在 180、240 及 300 °C 保温 4~36 h 的显微硬度一时间曲线。由图 4 可以看出, 在不同时效温度

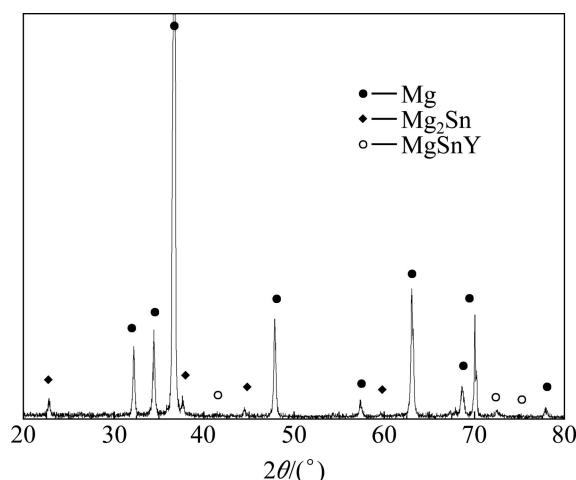


图2 铸态 Mg-3Sn-1Y 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of as-cast Mg-3Sn-1Y alloy

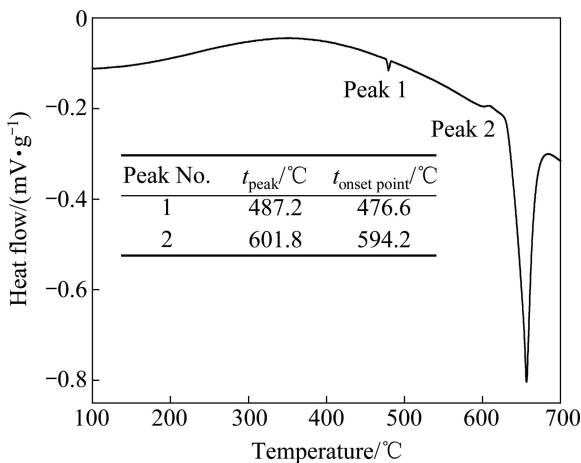


图3 铸态 Mg-3Sn-1Y 合金的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of as-cast Mg-3Sn-1Y alloy

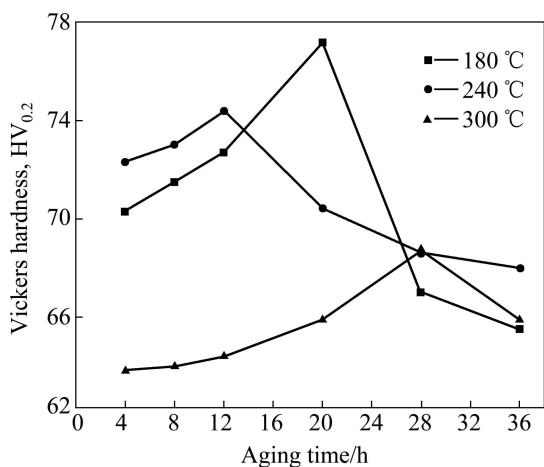


图4 固溶 Mg-3Sn-1Y 合金后经不同条件时效处理后的显微硬度—时间曲线

Fig. 4 Microhardness—aging time curves of Mg-3Sn-1Y alloy after solution with different aging treatments

和保温时间下，每个时效温度的显微硬度—时间曲线均有峰值硬度，表明该合金具有典型的时效硬化特征。另外，随着时效温度的提高，时效峰值硬度呈下降趋势，时效峰值硬度( $\text{HV}_{0.2}$ )分别如下：180 °C 保温 20 h 时效峰值为 77.16, 240 °C 保温 12 h 时效峰值为 74.4, 300 °C 保温 28 h 时效峰值为 69.5。

图 5 所示为图 4 中的显微硬度—时间曲线分别在 180、240 及 300 °C 保温出现时效硬化峰值时 Mg-3Sn-1Y 合金的显微组织。时效温度的提高和时间的不同，在时效过程中析出的  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相的大小、形状以及析出长大方式不同。在 180 °C 保温 20 h，沉淀析出相呈断续网状，如图 5(a)所示。在 240 °C 保温 12 h，

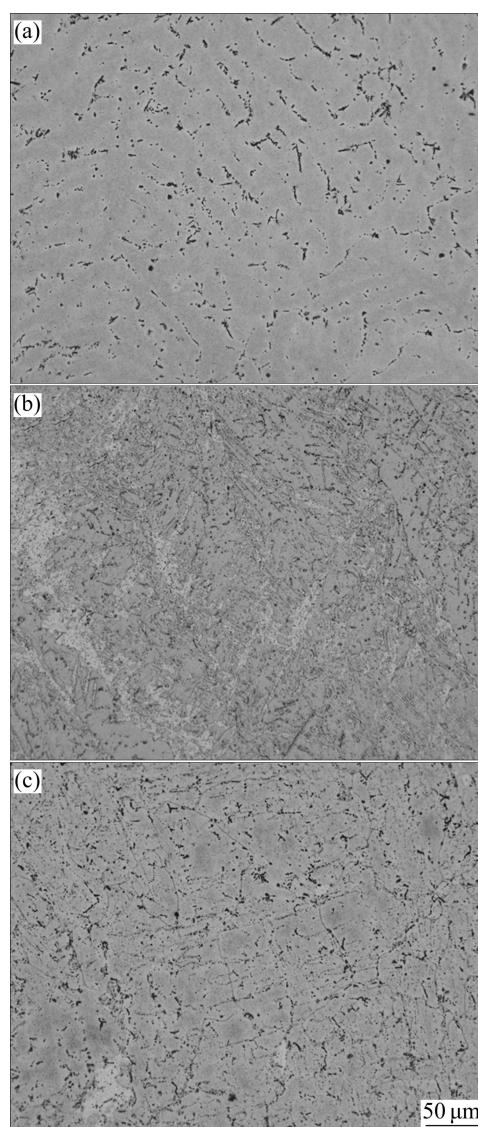


图 5 固溶热处理(480 °C, 14 h)后经不同条件下时效处理后 Mg-3Sn-1Y 合金的显微组织

Fig. 5 Microstructures of Mg-3Sn-1Y alloy by different aging treatments after solution at 480 °C for 14 h: (a) 180 °C, 20 h; (b) 240 °C, 12 h; (c) 300 °C, 28 h

析出相尺寸较大并连成网状, 以枝晶形式生长, 分布也不均匀, 如图 5(b)所示。在 300 °C 保温 28 h, 与图 5(a)和(b)相比, 组织中不仅  $\alpha$ -Mg 晶粒明显长大, 而且析出相也有长大趋势, 如图 5(c)所示。

由图 4 可知, 随着时效时间的延长, Mg-3Sn-1Y 合金的硬度先升高后降低。这是由于固溶到基体中的 Sn 重新析出, 并形成  $Mg_2Sn$  相, 随着  $Mg_2Sn$  相析出量的提高, 合金硬度提高, 但时效时间继续延长, 析出的  $Mg_2Sn$  相将聚集长大或偏聚, 并出现过时效现象, 因此, 合金的显微硬度降低。由扩散第一定律可知, 温度是影响原子运动速率的主要因素, 温度越高, 原子的扩散速度越快。对于具有时效硬化特征的合金, 从基体中析出的沉淀相越多, 则对基体的强化越明显, 达到峰值所用的时间就越短。因此, 240 °C 时效硬化峰出现较 180 °C 时效硬化峰出现所用时间短。但是, 300 °C 时效硬化峰出现较 180 和 240 °C 时效硬化峰出现所用时间长, 显微硬度—时间曲线平滑。由图 5(c)可见, 尽管在晶界及附近也析出了一些细小颗粒相, 但  $\alpha$ -Mg 晶粒明显长大, 这削弱了  $Mg_2Sn$  相的析出强化作用, 延缓了峰值硬度的出现。

固溶处理时 Mg-3Sn-1Y 合金中的  $Mg_2Sn$  相分解, 固溶于  $\alpha$ -Mg 中, 时效过程中  $Mg_2Sn$  相重新沉淀析出, 改善了铸态时  $Mg_2Sn$  相的分布特征, 提高了组织的均匀性。这不仅有利于提高合金的各向同性, 更有利于提高合金的综合力学性能, 如采用 180 °C 保温 20 h 时效工艺。另外, 在时效过程中, 除  $Mg_2Sn$  相的析出外, 难免还会有少量  $MgSnY$  高温稳定相在基体中的弥散析出, 这也将有利于提高合金的高温性能。

### 3 结论

1) Mg-3Sn-1Y 合金铸态组织由  $\alpha$ -Mg 枝晶、断续网状  $Mg_2Sn$  相和弥散分布的细小颗粒及短棒状  $MgSnY$  相组成。经 480 °C 保温 14 h 固溶处理后,  $Mg_2Sn$  相已完全固溶, 而具有高温稳定性的  $MgSnY$  相依然分布在基体中。在 Mg-3Sn 合金中添加 Y 元素可以提高合金的热稳定性。

2) Mg-3Sn-1Y 合金具有典型的时效硬化特征, 随着时效温度的提高, 时效峰值硬度呈下降趋势。时效温度的升高和时间的不同, 在时效过程中析出的  $Mg_2Sn$  相的大小、形状以及析出长大方式不同。时效温度升高, 在一定程度上有利于时效峰出现, 但时效温度过高, 基体组织的长大会降低析出强化作用, 延缓峰值硬度的出现。

### REFERENCES

- [1] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 曾小勤, 林栋樑, 陈彬. 高性能镁合金研究及应用的新进展 [J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 37–45.  
DING Wen-jiang, WU Yu-juan, PENG Li-ming, ZENG Xiao-qin, LIN Dong-liang, CHEN Bin. Research an application development of advanced magnesium alloys[J]. Materials China, 2010, 29(8): 37–45.
- [2] 张新明, 彭卓凯, 陈健美, 邓运来. 耐热镁合金及其研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1443–1450.  
ZHANG Xin-ming, PENG Zhuo-kai, CHEN Jian-mei, DENG Yun-lai. Heat-resistant magnesium alloys and their development [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1443–1450.
- [3] LIU Hong-mei, CHEN Yun-gui, ZHAO Hao-feng, WEI Shang-hai, GAO Wei. Effects of strontium on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5wt.%Sn alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(2): 345–350.
- [4] 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.
- [5] WEI Shang-hai, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bai, LIU Ming, XIAO Su-fen, ZHANG Xiao-ping, ZHAO Yuan-hua. Compressive creep behavior of Mg-Sn binary alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(S1): S214–S217.
- [6] 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-bai, XIAO Su-fen, NIU Gao, ZHANG Xiao-ping. Compressive creep behavior of as-cast and aging-treated Mg-5wt%Sn alloy[J]. Transactions of Materials Heat Treatment, 2008, 29(3): 104–107.
- [7] LIU Hong-mei, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bai, WEI Shang-hai, NIU Gao. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of as-cast Mg-(1–10)% Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440: 122–126.
- [8] ZHAO Hong-da, QIN Gao-wu, REN Yu-ping. Microstructure and tensile properties of as-extruded Mg-Sn-Y alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S2): S493–S497.
- [9] 石章智, 张文征. 用相变晶体学指导 Mg-Sn-Mn 合金优化设计 [J]. 金属学报, 2011, 47(1): 41–46.  
SHI Zhang-zhi, ZHANG Wen-zheng. Designing Mg-Sn-Mn alloy based on crystallography of phase transformation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1): 41–46.

- [10] NAYYERI G, MAHMUDI R. Effects of Ca additions on the microstructural stability and mechanical properties of Mg-5%Sn alloy[J]. Materials and Design, 2011, 32: 1571–1576.
- [11] HASANI G H, MAHMUDI R. Tensile properties of hot rolled Mg-3Sn-1Ca alloy sheets at elevated temperatures[J]. Materials and Design, 2011, 32(7): 3736–3741.
- [12] 刘红梅, 陈云贵, 唐永柏, 黄德明, 涂铭旌, 赵敏, 李益国. 热处理对Mg-5wt%Sn合金组织与显微硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(1): 92–95.  
LIU Hong-mei, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bai, HUANG De-ming, TU Ming-jin, ZHAO Min, LI Yi-guo. Effects of heat treatment on microstructure and micro hardness of Mg-5wt%Sn alloy[J]. Transactions of Materials Heat Treatment, 2007, 28(1): 92–95.
- [13] 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.
- [14] LIM H K, 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.
- [15] 赵宏达, 任玉平, 裴文利, 郭运, 陈冬, 秦高梧. Mg-Sn-Y三元系富Mg角500℃等温截面的测定[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 177–181.  
ZHAO Hong-da, REN Yu-ping, PEI Wen-li, GUO Yun, CHEN Dong, QIN Gao-wu. Determination of isothermal section of Mg-riched corner in Mg-Sn-Y ternary system at 500 °C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 177–181.
- [16] 刘子利, 沈以赴, 李子全, 王蕾. 铸造镁合金的晶粒细化技术[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 146–149.  
LIU Zi-li, SHEN Yi-fu, LI Zi-quan, WANG Lei. Review of the Grain refinement technology of cast magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(1): 146–149.
- [17] FU J W, YANG Y S. Formation of the solidified microstructure in Mg-Sn binary alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 322(1): 84–90.

(编辑 陈卫萍)