

Zn元素对铸态Mg-Bi-Sn系合金微观组织与力学性能的影响

孟帅举^{1,2,3}, 张明池¹, 王孟璐¹, 宋金龙¹, 张朝欢¹, 毕广利¹, 刘海峰², 贾智¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 中信戴卡股份有限公司, 河北 秦皇岛 066011)

(3. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325000)

摘要: 为探明Zn元素对Mg-Bi-Sn系合金微观组织与力学性能的影响规律, 制备了Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金, 分别采用OM、SEM、XRD、EPMA、维氏硬度计和拉伸试验机, 研究了Zn元素对Mg-3Bi-5Sn (BT35)合金的显微组织和力学性能的影响。实验结果表明, Zn元素可以显著细化BT35合金的晶粒, 随着Zn元素含量的增加, 晶粒尺寸先显著减小后略微增大, 其中Mg-3Bi-5Sn-2Zn(BTZ352)合金具有最小晶粒尺寸(58.2 μm)。此外, BT35合金中只有Mg₃Bi₂和Mg₂Sn两种第二相, 而添加Zn元素后合金中出现了Mg₂Zn和BiSn相。当Zn元素的添加量低于3wt%时, 合金的抗拉强度、延伸率呈现先升高后降低的趋势。其中, BTZ352合金表现出最佳的力学性能, 其抗拉强度、延伸率分别为(263.5±6) MPa、(13.2±0.6)%, 其断口组织呈现典型的穿晶断裂特征。

关键词: 镁合金; 铸造; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1245-09

1 引言

镁合金作为轻质金属结构材料, 具有高比刚度、高比强度、良好的切削加工性能、良好的电磁屏蔽性能和突出的阻尼减震性能, 且易于回收再利用, 在汽车、高铁等交通工具以及航空航天领域有广阔的应用前景。其中, Mg-Bi-Sn系合金是一种潜在的高性能非稀土镁合金体系。一方面, Bi和Sn在Mg中极限固溶度大(分别为8.87wt%, 14.5wt%), 且随着温度的下降而大幅降低, 表现出典型的可沉淀硬化特征; 此外, Bi元素和Sn元素在镁中可分别形成高热稳定性的Mg₃Bi₂相和Mg₂Sn相(熔点分别为821和770 °C), 可与Mg-RE合金中第二相热稳定性相近^[1-5]。然而, 迄今报道的铸态Mg-Bi-Sn系合金的抗拉强度和延伸率分别只有80~150 MPa和3%~7%^[6-8], 强度和塑性均较差, 成为制约其推广应用的瓶颈之一。

合金化是改善镁合金性能的有效方法之一, 合金元素引入到镁合金中可以通过细晶强化、固溶强化、弥散强化和析出强化发挥强化作用。当前有研究通过在Mg-Bi-Sn、Mg-Bi、Mg-Sn合金中引入Al^[9]、Zr^[10]、Mn^[11]、

Ca^[12]、Y^[13]元素及其组合以优化其微观组织。其中其晶粒尺寸最小可以细化到75 μm(Mg-4Sn-4Ca)^[12], 整体晶粒尺寸仍然较粗大, 导致其力学性能提升不明显。大量研究表明Zn在镁合金中具有细晶效果, 添加Zn能大幅度减小晶粒尺寸, 增强材料性能, 还可以提升合金耐蚀性能^[14-16]。Cao等^[17]研究发现相比于Mg-1Zn, Mg-5Zn的晶粒尺寸减小至1000 μm以上。袁光宇等^[18-19]研究发现纯镁中添加Zn元素后合金晶粒细化, 抗拉强度由90.1 MPa提高至150.2 MPa, 延伸率由6.1%提高至7.9%。王蓉等^[20-21]研究发现Zn在Mg-Sn合金中具有使Mg₂Sn沉淀相细化、均匀化, 硬度峰值出现时间缩短等作用。综上, 在镁及镁合金中加入Zn元素能够优化材料的组织和力学性能。目前关于Zn元素对铸造Mg-Bi-Sn系合金微观组织和力学性能影响研究尚不清楚。

因此, 为开发非稀土型Mg-Bi-Sn系高强铸造镁合金, 本课题以Mg-3Bi-5Sn合金为对象, 研究Zn含量对其微观组织和力学性能的影响规律, 分析其细化机制和强韧化机理。

收稿日期: 2024-06-17

基金项目: 甘肃省科技重大专项(22ZD6GA008); 国家自然科学基金(52265048); 甘肃省高等学校创新基金(2022A-025); 中国博士后科学基金(2022M713656); 甘肃省青年科技基金计划(21JR7RA261); 兰州理工大学红柳优秀青年基金人才支持计划(062205); 温州市级科技计划项目(G20230108)

作者简介: 孟帅举, 男, 1990年生, 博士, 副研究员, 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: sjmeng@lut.edu.cn

2 实验

实验采用纯度为 99.95% 的纯 Mg、纯 Bi、纯 Sn、纯 Zn 为原料,合金熔炼采用型号为 SG2-5-12 的井式电阻炉,实验合金设计及铸造后实际测得成分见表 1。熔炼前所有原料需用砂纸打磨去除表面氧化皮,熔炼过程中采用 $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ (体积分数分别为 5% 和 95%) 混合气氛保护,熔炼温度为 760 °C,将镁块放入表面喷有氮化硼的坩埚,一并放入炉中,待纯镁熔化后,依次加入纯 Bi、纯 Sn 以及纯 Zn,待金属全部熔化后,搅拌 3 min,然后调控炉温至 700 °C,静置 20 min,撇出表面浮渣,然后将熔体浇注到预热至 200 °C 的金属模具中,获得直径 37 mm,高 100 mm 的棒状铸件。为更好观察合金晶粒尺寸大小,从铸态试样 1/2 半径处切取直径为 12 mm,高 12 mm 的圆柱状试样,对其进行固溶热处理,结合 Mg-Zn、Mg-Bi 和 Mg-Sn 二元合金相图及文献^[22-26],确定 Mg-Bi-Sn-Zn 系合金的固溶处理工艺为 335 °C 下保温 12 h,升温至 400 °C 保温 24 h,然后水淬处理。

铸态样品和固溶态样品经砂纸预磨后采用粒径为 0.3 μm 的氧化铝抛光液进行抛光。抛光后使用 4% 硝酸乙醇溶液和苦味酸腐蚀剂(配比:10 mL 醋酸、4.2 g 苦味酸、70 mL 乙醇、10 mL 蒸馏水)腐蚀。采用 CX40M 型金相显微镜表征合金显微组织,并用 Image Pro 通过截线法

测量并计算平均二次枝晶臂间距和晶粒大小^[27]。采用 DX-2800 型原位多功能 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 射线)测定合金的物相组成,扫描范围 10°~90°,扫描速度 6°/min;采用 Quanta-450 型环境扫描电子显微镜以及 EPMA-1600 型电子探针进行合金微观组织观察和合金元素的定量分析。使用 W1102D37 型全自动显微硬度测试系统测试合金的硬度,试验力 0.49 N,加载时间 15 s,每个试样测试 10 个位置,取其平均值。拉伸实验采用标距部分规格为厚 4.5 mm,宽 3.6 mm,长度 10 mm 的板状试样在 WDW-300D 型微机控制电子万能试验机上进行,夹头移动速度为 0.3 mm/min,每种材料测试 3~5 个试样,取平均值作为合金室温拉伸性能。

3 实验结果

3.1 显微组织分析

图 1 为铸态 Mg-3Bi-5Sn-xZn($x=0, 1, 2, 3, \text{wt}\%$)合金的光学显微组织,其微观组织均为典型的树枝晶组织,如图 1a~1d 所示。用截线法测得铸态 BT35 合金树枝晶平均尺寸为 $121.6 \pm 2.0 \mu\text{m}$ 。加入 Zn 元素后合金晶粒组织显著细化,相关树枝晶粒尺寸统计于表 2。随着 Zn 含量增加,合金的晶粒尺寸呈先显著减小后略微增大趋势,其中 BTZ352 合金具有最细的晶粒组织,其平均晶粒尺寸为 $58.2 \pm 1.0 \mu\text{m}$,显著优于已有研究中 Al^[9]、Zr^[10]、Mn^[11]、Ca^[12]、Y^[13] 等元素对 Mg-Bi-Sn 系合金的细化效果。由图 1e~1h 所示的高倍显微组织可见,铸态 BT35 合金树枝晶较为发达,其二次枝晶臂间距(secondary dendrite arm spacing, SDAS)为 $42 \pm 1 \mu\text{m}$ 。加入 Zn 元素后,粗大的树枝晶逐渐转为细小的蔷薇状,SDAS 显著减小。此外,铸态合金晶界处还存在大量的第二相,BT35 合金中第二相主要呈短棒状在晶界处呈断续分布,三角晶界处还有少量的块状第二相;而当合金中 Zn 元素含量达到 2wt% 及以上时,合金中第二相颗粒数量增加,且晶界处长条状和

表 1 铸态 Mg-Bi-Sn-Zn 系合金实际成分

Table 1 Composition of as-cast Mg-Bi-Sn-Zn series alloys (wt%)

Alloy	Bi	Sn	Zn	Mg
Mg-3Bi-5Sn (BT35)	3.02	5.01	-	Bal.
Mg-3Bi-5Sn-1Zn (BTZ351)	3.03	4.98	1.03	Bal.
Mg-3Bi-5Sn-2Zn (BTZ352)	3.02	4.99	2.06	Bal.
Mg-3Bi-5Sn-3Zn (BTZ353)	2.95	5.02	2.95	Bal.

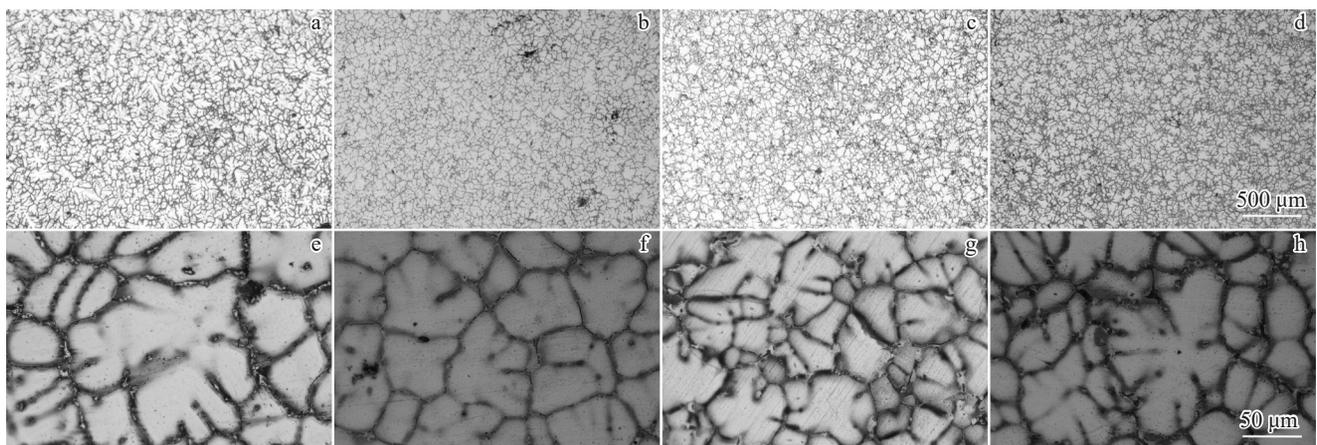


图 1 铸态 Mg-3Bi-5Sn-xZn ($x=0, 1, 2, 3, \text{wt}\%$)合金的金相显微组织

Fig.1 Microstructures of as-cast Mg-3Bi-5Sn-xZn ($x=0, 1, 2, 3, \text{wt}\%$) alloys: (a, e) BT35; (b, f) BTZ351; (c, g) BTZ352; (d, h) BTZ353

表2 铸态Mg-Bi-Sn-Zn系镁合金微观组织特征对比

Table 2 Comparison of microstructure characteristics of as-cast Mg-Bi-Sn-Zn series magnesium alloys

Alloy	Grain size/ μm	SDAS/ μm	Vickers hardness/HV
BT35	120.6 \pm 2.0	41.9 \pm 1.0	52.1 \pm 1.0
BTZ351	89.6 \pm 2.0	34.6 \pm 1.0	61.6 \pm 0.5
BTZ352	58.2 \pm 1.0	29.7 \pm 0.5	71.3 \pm 1.0
BTZ353	73.7 \pm 1.0	33.5 \pm 0.5	67.9 \pm 1.0

块状第二相增多,这与合金Zn元素含量明显增加有关。

为进一步确认Zn元素对BT35合金的细化效果,对固溶处理后Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金试样的微观组织进行了表征,如图2所示。对比图1所示的铸态组织,固溶处理后合金中晶粒的树枝晶形貌消失,呈现典型的等轴状。测得其合金平均晶粒尺寸分别为121.1 \pm 2.0 μm (BT35)、97.2 \pm 2.0 μm (BTZ351)、61.2 \pm 1.0 μm (BTZ352)和74.9 \pm 1.0 μm (BTZ353),进一步验证了Zn元素在Mg-Bi-Sn系合金显著的晶粒细化效果。与铸态合金晶粒大小相比,在400 $^{\circ}\text{C}$ 以下温度进行长时间热处理后合金晶粒大小没有明显长大,说明Mg-Bi-Sn系合金具有优异的组织稳定性。此外,固溶态合金组织中还存在少量短棒状、颗粒状第二相分布在晶界处,推测Mg-Bi-Sn系合金在400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下良好的晶粒尺寸稳定性与合金中高热稳定性第二相的存在有关。综合以上铸态和固溶态实验结果,可以发现在BT35合金中添加2wt% Zn元素在保留其耐热性能的基础上,可以使合金中第二相数量增加,且具有较Al^[9]、Zr^[10]、Mn^[11]、Ca^[12]、Y^[13]等合金元素更显著的晶粒细化效果。

进一步通过EPMA和XRD分析技术对合金的物相组成进行了表征。如图3所示为铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金EPMA的面分析结果,发现BT35

合金主要由Mg、Bi、Sn组成,Mg-Bi-Sn-Zn系合金主要由Mg、Bi、Sn、Zn 4种元素组成。铸态合金中Bi、Sn和Zn元素分布不均匀,主要集中在枝晶晶界处,与图1中晶界处第二相的分布相一致。可见,合金中的Sn元素、Bi元素和Zn元素主要以溶质元素和化合物的形式偏聚在晶界处。结合图4所示的铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金的XRD分析结果,可以发现铸态Mg-3Bi-5Sn合金物相组成为 α -Mg基体相、Mg₃Bi₂和Mg₂Sn,而Mg-Bi-Sn-Zn四元合金主要由 α -Mg基体相、Mg₃Bi₂、Mg₂Sn、Mg₂Zn和少量BiSn相组成;并且根据峰值相对强度的变化可以看出,Mg-Bi-Sn-Zn合金中Mg₂Zn相和BiSn相的含量随Zn含量增加而增加。

为进一步观察Mg-Bi-Sn-Zn合金的第二相形态,采用SEM对铸态Mg-3Bi-5Sn-2Zn合金的微观组织进行进一步分析,如图5所示。铸态合金组织由等轴树枝晶和在晶界处断续分布的颗粒状和短棒状第二相构成,合金平均二次枝晶臂间距约为30 μm ,第二相的尺寸在1~30 μm 之间,这与图1所示的光学显微组织相一致。此外,在微米级第二相颗粒周围还存在少量亚微米级的析出相,这些第二相是在合金凝固后的冷却阶段的从过饱和固溶体中沉淀析出形成的。

研究^[4,18,28]认为Zn元素对镁及镁合金具有细化效果,其细化机理主要是凝固过程中Zn原子在固液界面前沿偏聚,引起“成分过冷”效应。即在合金凝固过程中同时伴随着Zn元素的溶质再分配,在结晶前沿的液相往往形成一个溶质富集区。固液界面的平衡液相温度与实际温度的差值 ΔT_c 称为成分过冷。当成分过冷 ΔT_c 大于形核过程中的临界过冷度 ΔT_n 时,能够促进晶粒的形核同时抑制晶粒的长大。溶质原子的生长限制因子 Q (GRF)值随着溶质元素的增多而增大^[14,29-30],根据溶质原子的生长限制因子 Q 计算公式^[31-32]:

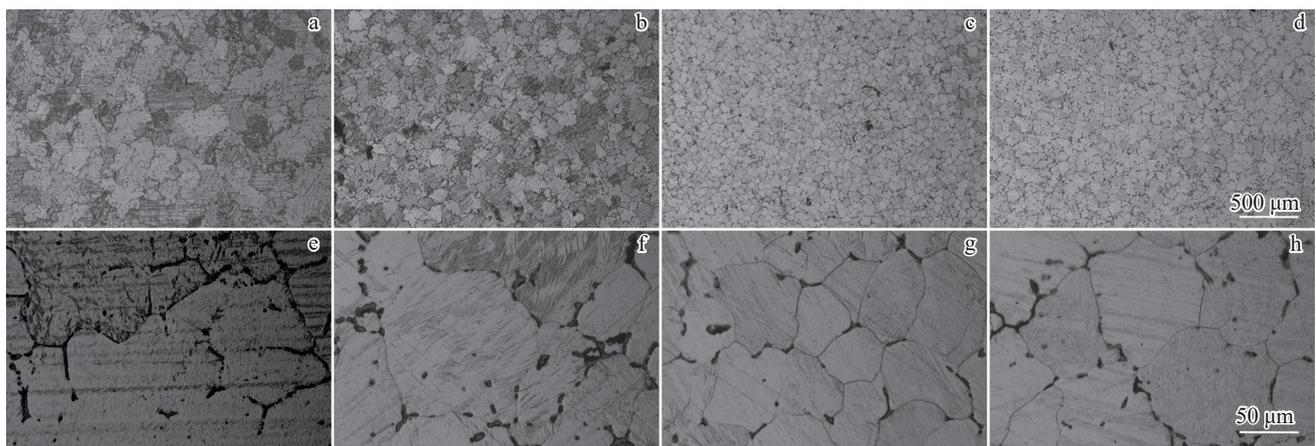


图2 固溶态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金的金相显微组织

Fig.2 Microstructures of as-homogenized Mg-3Bi-5Sn-xZn (x=0, 1, 2, 3, wt%) alloys: (a, e) BT35; (b, f) BTZ351; (c, g) BTZ352; (d, h) BTZ353

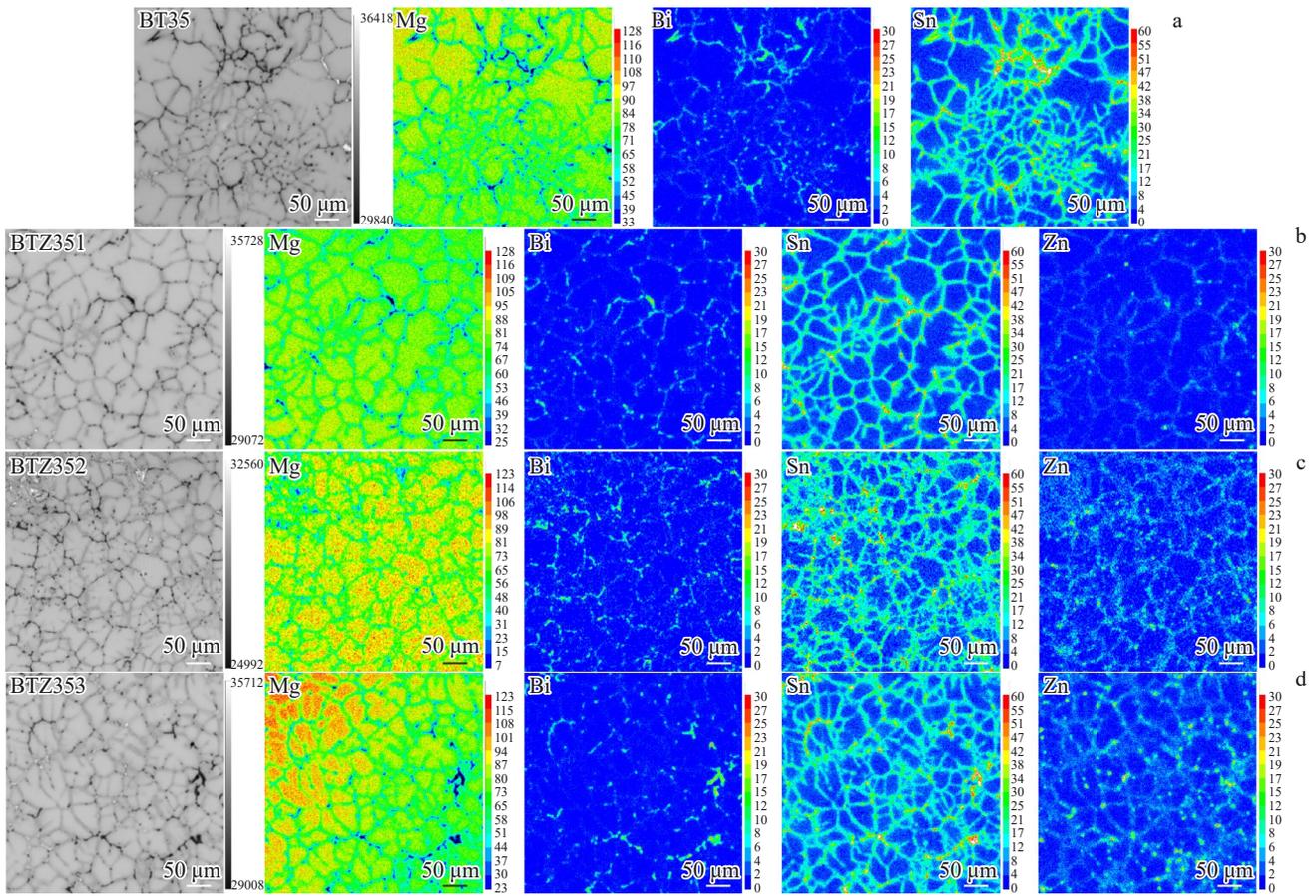


图3 铸态 Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金的面扫描元素分析

Fig.3 Element mappings of as-cast Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%) alloys: (a) BT35, (b) BTZ351, (c) BTZ352, and (d) BTZ353

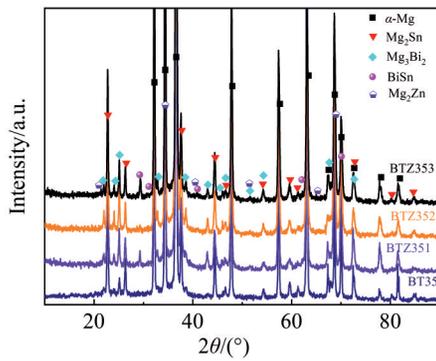


图4 铸态 Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%)合金的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of as-cast Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%) alloys

$$\sum Q_i = \sum m_i C_{0i} (k_i - 1) \quad (1)$$

式中, m_i 为液相线的斜率, k_i 为平衡分配系数, C_{0i} 是溶质元素 i 的初始浓度。

由公式(1)可知 Zn 元素加入使其 Q 值增大, 通常 Q 值越高, 成分过冷更强烈, 晶粒越细小。对比图3所示的 EPMA 面分析结果, Mg-Bi-Sn-Zn 合金晶界处除了 Bi 元素和 Sn 元素的偏聚, 还存在大量额外 Zn 元素的富集, 且

随着 Zn 含量的增加, 其富集程度进一步增强。可见, 在本研究的 Mg-Bi-Sn 合金熔体的凝固过程中, Zn 元素在固液界面前沿发生了溶质再分配, 形成强烈的成分过冷, 促进 α -Mg 晶粒形核并抑制枝晶生长, 从而细化晶粒组织。如图3所示的铸态 Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0, 1, 2, 3, wt%) 合金 EPMA 面扫描元素分析结果表明 BTZ352 合金与 BTZ353 合金晶界处 Zn 元素的富集程度相近, 均远高于 BTZ351 合金晶界处 Zn 元素的富集程度, 与晶粒细化的趋势相一致。故本研究中 Zn 元素对 Mg-Bi-Sn 合金产生显著晶粒细化的主要原因是 Zn 原子在固液界面前沿富集, 产生成分过冷效应, 通过促进晶粒形核并抑制枝晶生长, 从而显著细化 BT35 合金的晶粒组织。

此外, 晶界处形成的第二相对固液界面的阻碍作用也可促进合金晶粒细化。本研究中, Mg-Bi-Sn 系合金中 Zn 元素的加入还促进合金中形成了 Mg_2Zn 相和 BiSn 相, 这些额外的第二相也可以阻碍固液界面的长大, 从而细化 α -Mg 晶粒。但另一方面, Zn 含量过高(BTZ353)时, 过多 Mg_2Zn 相的形成(如图3所示)大量消耗了固液界面处偏聚的 Zn 元素, 削弱了溶质原子的生长限制作用。这也一定程度上解释了 BTZ353 合金晶粒尺寸较

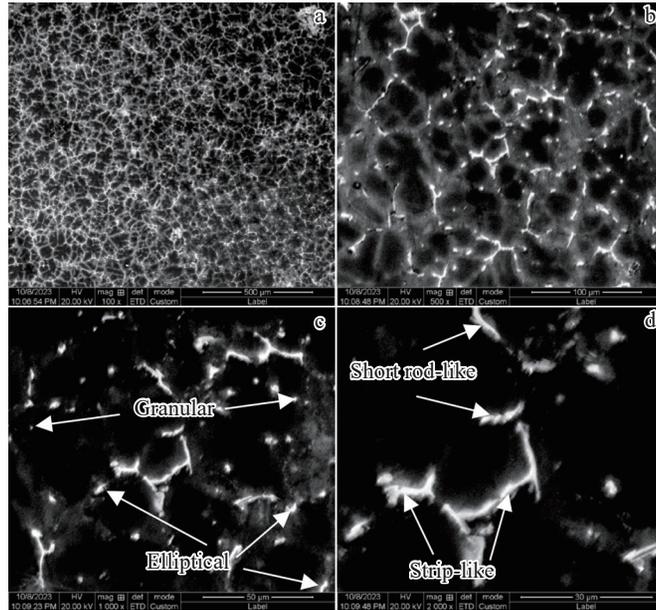


图5 铸态Mg-3Bi-5Sn-2Zn合金的SEM照片
Fig.5 SEM images of as-cast Mg-3Bi-5Sn-2Zn alloy

BTZ352合金有一定粗化的现象。可见,在Mg-Bi-Sn系合金中引入Zn元素一方面可以显著细化合金晶粒组织,另一方面还可以生成额外的Mg₂Zn相和BiSn相,使得强化相种类和数量增多,这些微观组织的变化会对合金的力学性能产生一定影响。

3.2 Zn含量对合金力学性能的影响

图6为铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0,1,2,3,wt%)合金的硬度变化。铸态BT35合金的显微硬度为52.1±1.0 HV,加入1wt% Zn后硬度上升至61.6±0.5 HV,这说明少量的Zn元素即可以提高Mg-Bi-Sn系合金的硬度。随着Zn含量的增加,合金硬度呈先升高后减小的趋势,当Zn含量为2wt%时达到最高值71.3±1.0 HV,推测其较高的硬度值与BTZ352合金最为细小的晶粒尺寸和较多的第二相含量有关。

图7为铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn合金的室温拉伸性能。

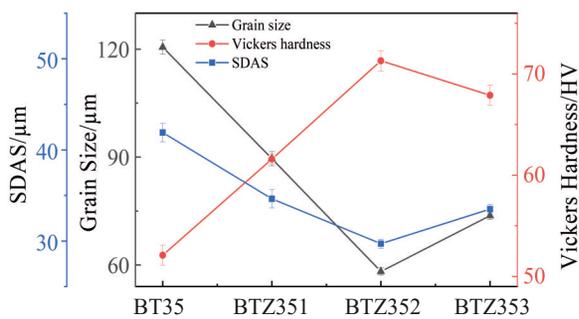


图6 铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0,1,2,3,wt%)合金的晶粒尺寸、SADS和硬度
Fig.6 Grain size, SADS, and Vickers hardness curves of as-cast Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0,1,2,3,wt%) alloys

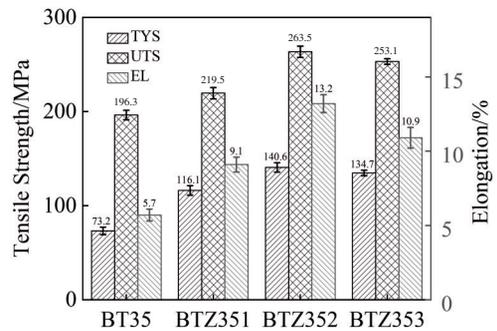


图7 铸态Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0,1,2,3,wt%)合金的拉伸性能
Fig.7 Tensile properties of as-cast Mg-3Bi-5Sn-xZn(x=0,1,2,3,wt%) alloys

铸态BT35合金的抗拉强度(UTS)、屈服强度(TYS)和延伸率(EL)分别为196.3±5.0 MPa,73.2±4.0 MPa和5.7%±0.4%。随着Zn含量从0wt%增加到3wt%,Mg-Bi-Sn-Zn系合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率均呈现先升高后降低的趋势。其中,铸态BTZ352合金的极限抗拉强度、屈服强度和延伸率最大,分别为263.5±6.0 MPa,140.6±5.0 MPa和13.2%±0.6%,强度和塑性较BT35合金均有显著提升。表3汇总了已有铸造镁合金的拉伸性能,相比AZ91^[33]、ZC63^[34-37]、Mg-7Bi-1Al-1Zn^[1]、Mg-3Bi-6Sn^[8]等镁合金,BTZ352合金具有显著更高的抗拉强度、屈服强度和延伸率,表现出优异的强塑性性能。

合金力学性能与包括晶粒的大小、强化相的数量、尺寸以及分布等微观组织特征有关。本研究中Zn元素合金化对Mg-Bi-Sn系合金力学性能的提升主要包括以下三方面的原因:

表3 铸态 Mg-3Bi-5Sn-2Zn 系镁合金力学性能与已报道合金性能对比

Table 3 Mechanical properties of as-cast Mg-3Bi-5Sn-2Zn alloy compared with reported Mg alloys^[1,6-8,19,33-37]

Composition	UTS/MPa	TYS/MPa	EL/%	Ref.
Mg-3Bi	80.95	65/55	3.9/7.5	[6]
Mg-3Bi-2Sn	105	82/78	5.1/9.5	[8]
Mg-3Bi-4Sn	131	96/101	6.3/10.9	[8]
Mg-3Bi-6Sn	128	81/84	6.1/10.3	[8]
BTM551	101	60.7	3.6	[7]
Mg-3Zn	141.5	-	7.9	[19]
ZC63	183.8	90.6	5.4	[33]
ZC63	130	106	3.8	[34-35]
AZ91D	145	115	2.5	[36]
AZ91	211	132	6	[37]
Mg-7Bi-1Al-1Zn	120	81	3.5	[1]
BTZ352	263.5±6.0	134.7±5.0	13.2±0.6	This study

(1) 细晶强化: 加入 Zn 元素后, Mg-Bi-Sn 系合金的微观组织显著细化, 单位面积晶界急剧增多, 晶界强化作用更强。从图 6 可以看出显微硬度的变化趋势和晶粒尺寸的变化趋势相反, 金属的硬度和晶粒尺寸, 满足 Hall-Petch(H-P)关系^[18]:

$$HV = A + B(d)^{-1/2} \quad (2)$$

其中 A, B 为常数。依据上述硬度与晶粒尺寸的关系, 拟合出 $d^{-1/2}$ 和平均显微硬度的线性函数, 如图 8 所示。硬度值随晶粒尺寸的增大而减小, 进一步由拟合结果可知, $R=0.8312$ (R^2 反映了因变量的全部变化能通过回归关系被自变量解释的比例), 表明 Hall-Petch(H-P)关系能解释显微硬度变化的 83.12%。因此, 细晶强化是 Mg-Bi-Sn-Zn 系合金的主要强化机制, 贡献率约为 83%, 结合图 7, 可以计算得到细晶强化所贡献的屈服强度约为 55.9 MPa (BTZ352), 但晶粒细化并不是合金力学性能的唯一影响因素, 还需考虑析出强化和固溶强化作用。

(2) 第二相强化: 分布在晶界边缘附近 Mg_2Zn 、 Mg_3Bi_2 、 Mg_2Sn 和 $BiSn$ 断续网状和颗粒状相对合金有一定的强化作用。由 Zener 效应^[8], 微米和亚微米级别的 Mg_3Bi_2 、 Mg_2Sn 和 Mg_2Zn 等第二相对晶界的移动能产生阻碍位错和钉扎作用, 并且阻碍作用随着第二相颗粒数量的增多而增强。基于 Orowan 位错机制, 可以计算出第二相对 AZ91 镁合金屈服强度的贡献。Nic^[38]等人提供了一种 Orowan 强度 (σ_{orowan}) 计算公式:

$$\sigma_{orowan} = M \frac{Gb}{2\pi \sqrt{1-\nu} \left(\frac{0.953}{\sqrt{f}} - 1 \right) d_t} \ln \frac{d_t}{b} \quad (3)$$

其中 G 表示剪切模量, 有文献报道镁的剪切模量为 1.66×10^4 MPa^[39]; b 表示伯格斯矢量, 此处为 3.2×10^{-10} m^[39]; ν 表示泊松比, 在镁合金中约为 0.35^[39]; M 表示泰勒因子,

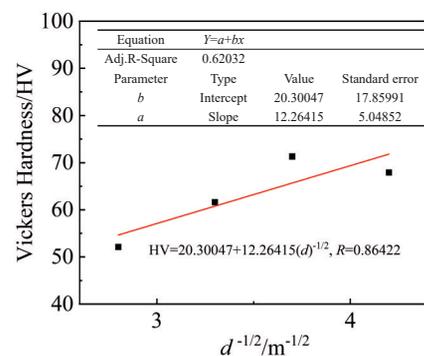


图8 显微硬度与 $d^{-1/2}$ 的线性函数关系
Fig.8 Linear function of microhardness with $d^{-1/2}$

对于晶粒具有随机取向的镁合金而言, $M=4.5$, d_t 和 f 分别为第二相的平均直径和体积分数。从图 5 测量得知铸态 BTZ352 合金的 d_t 和 f 分别为 $\sim 2.8 \times 10^{-6}$ m 和 15.3%, 将上述数据代入公式(3), 可以计算得到第二相强化所贡献的屈服强度约为 10.8 MPa; 故第二相强化是 Mg-Bi-Sn-Zn 系合金的次要强化机制, 贡献率约为 8%。

但是 Zn 元素含量为 3wt% 时, 合金力学性能反而较 BTZ352 合金有所下降, 这是因为溶质原子的浓度能影响沉淀相的粗化速率, 溶质浓度越高, 第二相的粗化速率也就越高^[1,14]。因此, BT35 合金中加入 3wt% 的 Zn 元素会造成 Mg_2Zn 相粗化, 对晶界移动的阻碍作用减弱, 从而导致力学性能降低。

(3) 固溶强化作用: 金属材料的变形主要是依靠位错滑移完成的, 故凡是增大位错滑移阻力的因素都将使变形抗力增大, 从而使材料强化。如图 3 基体中 Zn 元素的质量分数(3%)与 Zn 元素的实际添加量接近, 这一结果表明 Zn 元素主要固溶在 α -Mg 基体中, 少量的 Zn 元素以 Mg_2Zn 相的形式析出。Zn 元素溶入基体金属的晶

格形成固溶体后,不仅使晶格发生畸变,同时使位错密度增加。畸变产生的应力场与位错周围的弹性应力场交互作用,使合金组元的原子聚集在位错线周围形成“气团”。位错滑移时必须克服气团的钉扎作用,带着气团一起滑移或从气团里挣脱出来,使位错滑移所需的切应力增大^[11]。固溶度的增加一定程度上提高了屈服强度,但是较其他强化方法,固溶强化的强度增幅较小,在固溶体浓度较高时更加明显。而在本实验中,如图3d所示,固溶程度最高的Mg-3Bi-5Sn-3Zn合金,Zn在Mg基体中的含量也小于3wt%,因此固溶度的变化对屈服强度的影响较小。

3.3 合金的拉伸断口形貌观察

图9为铸态BTZ352合金室温拉伸断口形貌,从中可以发现拉伸断口中由大量的细小韧窝、少量的解理台阶和裂纹构成,整体上表现为韧性断裂特征,这与BTZ352

合金中细小的晶粒组织和良好的强塑性性能相一致。合金中更为细小的基体晶粒在外力作用下可以更好的抑制孪生的发生^[40],避免孪生引起的过早开裂。因此,晶粒细化后在提高合金强度的同时还可以提升合金的塑性。此外,BTZ352合金中存在高硬度的Mg₃Bi₂、Mg₂Sn、Mg₂Zn和BiSn相颗粒,这些硬质颗粒与基体弹性模量不同,在受外力作用时,其与基体之间的界面处会萌生微裂纹,微裂纹在外力作用下会不断向周边扩展而开裂。由于BTZ353合金微观组织中长条状和块状第二相的数量更多,引起的割裂作用更为显著,故而延伸率较铸态BTZ352合金有所降低。

图10为铸态BTZ352合金室温拉伸断口处的光学显微组织,从中可以看出合金的断裂方式主要是穿晶断裂,只有少部分区域存在沿晶断裂特征。图10c清晰地呈现

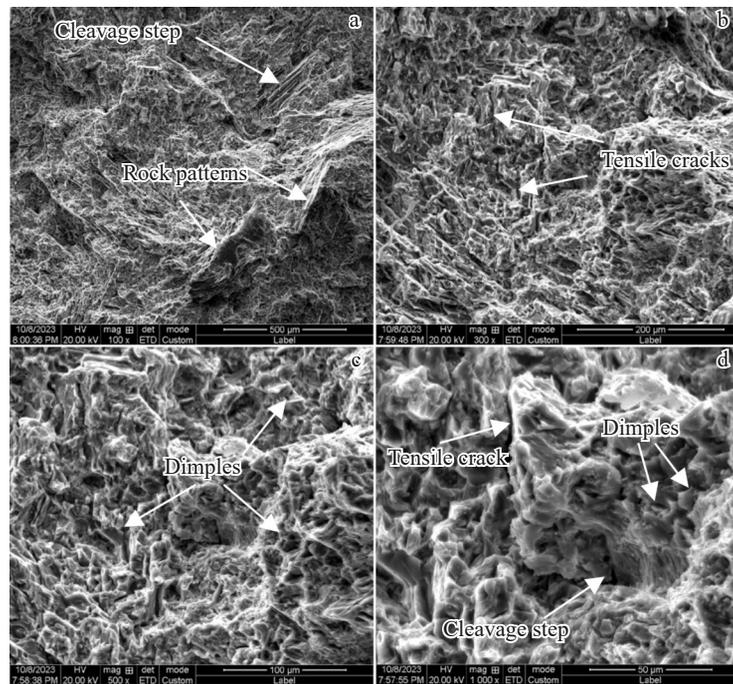


图9 铸态Mg-Bi-Sn-2Zn合金拉伸断口形貌

Fig.9 Tensile fracture morphologies of as-cast Mg-Bi-Sn-2Zn alloy

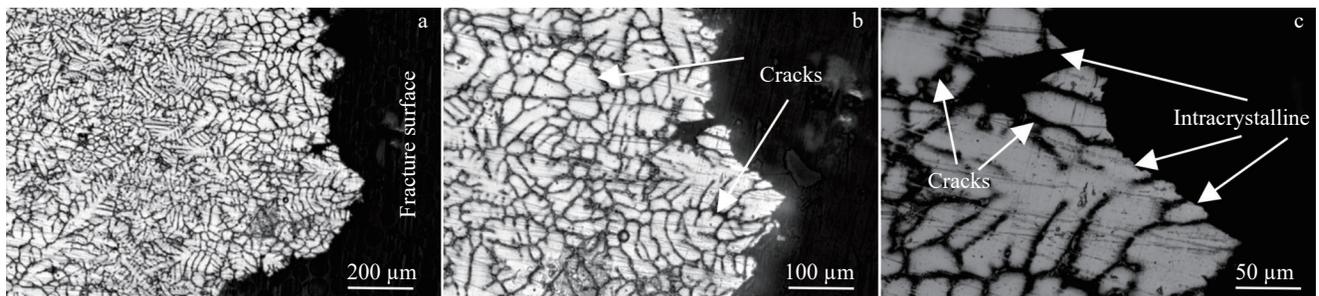


图10 铸态Mg-Bi-Sn-2Zn合金侧面断裂形态的OM照片

Fig.10 OM images of the lateral fracture morphology of as-cast Mg-Bi-Sn-2Zn alloy

出裂纹穿过晶粒扩展的特征。此外,断口附近的晶粒沿着拉伸方向被拉长,说明合金在拉伸断裂前经历了较为充分的塑性变形,这与BTZ352合金较好的塑性相匹配。

4 结论

1) Zn元素对Mg-Bi-Sn系合金具有显著的晶粒细化效果,其中BTZ352合金具有最小的晶粒组织,其平均晶粒尺寸为 $58.2 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 。

2) Mg-Bi-Sn三元合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 Mg_3Bi_2 和 Mg_2Sn 相组成,Mg-Bi-Sn-Zn四元合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、BiSn、 Mg_3Bi_2 、 Mg_2Sn 和 Mg_2Zn 相组成。

3) 归因于细晶强化、第二相强化和固溶强化共同作用的结果,Zn元素合金化可显著提高铸态Mg-Bi-Sn系合金的力学性能,其中BTZ352合金表现出优异的强塑性,其抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 $263.5 \pm 6.0 \text{ MPa}$ 、 $140.6 \pm 5.0 \text{ MPa}$ 和 $13.2\% \pm 0.6\%$,其断口呈现出典型的穿晶断裂特征。

参考文献 References

- [1] Meng Shuaiju(孟帅举), Yu Hui(余晖), Cui Hongwei(崔红卫) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(5): 894
- [2] Cheng W L, Ma S C, Bai Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 731: 945
- [3] Wang P Y, Wang B Y, Wang C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 791(5): 139696
- [4] Jia Zheng(贾征), Yu Bing(喻兵), Fu Li(付丽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 568
- [5] Meng S J, Yu H, Li L C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 834: 155216
- [6] Zhang Hui(张辉). *Study on As-Cast Mg-Bi and Mg-Bi-Sn Heat-Resistant Magnesium Alloy* (Mg-Bi和Mg-Bi-Sn耐热镁合金的研究)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014
- [7] Luo Y H, Cheng W L, Li H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 834: 142623
- [8] Zhang Hui(张辉), Han Bao(韩宝), Xu Chunxiang(许春香) *et al.* *Foundry*(铸造)[J], 2014, 63(11): 1138
- [9] Go J, Lee J H, Yu H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821(4): 153442
- [10] Zhang Yakun(张雅坤), Pan Zhiqiang(潘志强), Zhu Yunpeng(朱云鹏) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2016, 37(2): 205
- [11] Yang M B, Qin C Y, Pan F S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(10): 2168
- [12] Baghani A, Khalilpour H, Miresmaeili S M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(4): 896
- [13] Zhu Xiaochun(朱晓春), Liu Zili(刘子利), Li Jian(李健) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2011, 31(11): 1066
- [14] He Hanlin(何翰霖), Wang Liping(王丽萍), Feng Yicheng(冯义成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3482
- [15] Shi Haopeng(史浩鹏), Li Quan'an(李全安), Chen Xiaoya(陈晓亚) *et al.* *Journal of Materials Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2020, 41(4): 34
- [16] Yuan Shu(袁淑), Zhang Qi(张奇), Li Linfeng(李林峰) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(2): 163
- [17] Cao P, Qian M, Stjohn D H. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(7): 647
- [18] Yuan Guangyu(袁光宇), You Guoqiang(游国强), Zai Le(宰乐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 201
- [19] Yuan Guangyu(袁光宇). *Effects of Cu and/or Addition on the Microstructure, Mechanical and Corrosion Behaviors of Mg*(Cu、Zn对Mg微观组织和性能的影响)[D]. Chongqing: Chongqing University 2018
- [20] Qiu Keqiang(邱克强), Shi Qiang(石强), Xiang Qingchun(向青春) *et al.* *Foundry*(铸造)[J], 2015, 64(5): 385
- [21] Wang Rong(王蓉), Fang Canfeng(房灿峰), Xu Zunyan(徐尊严) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 1032
- [22] Zhou Jixue(周吉学), Ma Baichang(马百常), Wang Jinwei(王金伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2258
- [23] Dong Yu(董宇), Sun Yonghui(孙永辉), Deng Jiangning(邓江宁) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(8): 203
- [24] Shi Zhangzhi(石章智), Zhang Min(张敏), Huang Xuefei(黄雪飞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(10): 1231
- [25] Sasaki T T, Ohkubo T, Hono K. *Scripta Materialia*[J], 2009, 61(1): 72
- [26] Go J, Jin S C, Kim H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 843: 156026
- [27] Zhou Jingjing(周菁菁), Yang Wenming(杨文朋), Chen Liang(陈亮) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2023, 33(3): 689
- [28] Ha H Y, Kang J Y, Yim C D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 89(12): 275
- [29] Liu Shengfa(刘生发), Huang Shangyu(黄尚宇), Xu Ping(徐萍). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(4): 6
- [30] Bhattacharjee T, Nakata T, Sasaki T T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 90–91(1): 37
- [31] Chen T J, Zhang D H, Wang W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 17
- [32] Lee Y C, Dahle A K, Stjohn D H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 259(1): 43
- [33] Liu Junhua(刘军华), Song Qihui(宋奇慧). *Science & Technology Association Forum*(科协论坛下半月)[J], 2009(11): 59
- [34] Cheng Yuanli(陈元礼). *Microstructure and Mechanical*

- Properties of CASTEX Mg-Cu-Zn Alloy* (连续铸挤Mg-Cu-Zn合金组织及力学性能研究) [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010
- [35] Hu Shaofeng(胡少峰), Chen Qiurong(陈秋荣), Shen Yu(沈钰) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2013, 27(S1): 326
- [36] Zhang Dingfei(张丁非), Qi Fugang(齐福刚), Zhao Xiabing(赵霞兵) *et al. Journal of Chongqing University*(重庆大学学报)[J], 2010, 33(11): 53
- [37] Yang Xiangjie(杨湘杰), Zheng Bing(郑彬), Fu Lianghua(付亮华) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2022, 50(7): 139
- [38] Nie J F. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(8): 1009
- [39] Kim W J, Jeong H G, Jeong H T. *Scripta Materialia*[J], 2009, 61(11): 1040
- [40] Meng Shuaiju(孟帅举), Yu Hui(余晖), Zhang Huixing(张慧星) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(7): 811

Effect of Zn Element on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast Mg-Bi-Sn Alloys

Meng Shuaiju^{1,2,3}, Zhang Mingchi¹, Wang Menglu¹, Song Jinlong¹, Zhang Chaohuan¹, Bi Guangli¹, Liu Haifeng², Jia Zhi¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. CITIC Dicastal Co., Ltd, Qinhuangdao 066011, China)

(3. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325000, China)

Abstract: To reveal the effect of Zn element on the microstructure and mechanical properties of Mg-Bi-Sn alloy, Mg-3Bi-5Sn-xZn ($x=0, 1, 2, 3, \text{wt}\%$) alloys were prepared by casting. Using OM, SEM, XRD, EPMA, Vickers hardness tester and tensile testing machine, the effect of Zn element on the microstructure and mechanical properties of Mg-3Bi-5Sn (BT35) alloy was studied. The experimental results show that Zn element can significantly reduce the grain sizes of BT35 alloy. With the increase in Zn content, the grain size of BT35 alloys decreases significantly at first and then increases slightly, among which Mg-3Bi-5Sn-2Zn (BTZ352) alloy has the smallest grain size ($58.2 \mu\text{m}$). In addition, there are two kinds of second phases, Mg_3Bi_2 and Mg_2Sn , observed in BT35 alloys, and additional Mg_2Zn phase and BiSn phase can be detected in the microstructure after adding Zn element. When the addition of Zn element is less than 3wt%, the tensile strength and elongation of the alloy firstly increase and then decrease slightly. Among them, BTZ352 alloy shows the best mechanical properties with the tensile strength and elongation of $263.5 \pm 6.0 \text{ MPa}$ and $13.2\% \pm 0.6\%$, respectively; and the fracture microstructure of BTZ352 alloy exhibits typical transgranular fracture characteristics.

Key words: magnesium alloy; casting; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Meng Shuaiju, Ph. D., Associate Researcher, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: sjmeng@lut.edu.cn; Jia Zhi, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: jjazhi1985@163.com