

镁合金焊接技术的研究现状及应用^①

冯吉才, 王亚荣, 张忠典

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 镁合金在航空航天、汽车、电子等领域具有广阔的应用前景, 焊接技术已经成为制约其应用的技术关键。分析了镁合金焊接的主要问题, 介绍了镁合金焊接的研究现状, 综述了镁合金钨极惰性气体保护焊、熔化极惰性气体保护焊、搅拌摩擦焊、惯性摩擦焊、激光焊、电子束焊和电阻点焊的特点, 并对镁合金焊接研究及应用进行了展望。

关键词: 镁合金; TIG; MIG; FSW; 惯性摩擦焊; 激光焊; 电子束焊; 点焊

中图分类号: TG 44

文献标识码: A

Status and expectation of research on welding of magnesium alloy

FENG Ji-cai WANG Ya-rong ZHANG Zhong-dian

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology

Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China)

Abstract Magnesium alloy has wide application foreground on the areas of aerospace, transportation, electronic engineering and other industries, and welding technique has been a key technology restraining the application of magnesium alloy. The main problems in magnesium alloy welding were analyzed, the results of recent investigations on the welding techniques were reviewed, the characteristics of gas tungsten arc welding, metal inertia gas welding, friction stir welding, friction welding, laser welding, electron beam welding and resistance spot welding were summarized and the future directions of research and application of magnesium alloy were pointed out.

Key words magnesium alloy; TIG; MIG; FSW; friction welding; laser welding; electron beam welding; resistance spot welding

近年来, 汽车设计者和生产商为了降低对环境的污染, 在提高燃料的利用率和减少 CO₂ 的排放量方面开展了大量的研究, 如寻找新的无污染燃料、改变汽车发动机的性能和减轻汽车质量等, 其中减轻汽车的质量是最有效的一种方法。例如, 2000 年生产的奔驰 CL 汽车采用外面铝合金, 内侧镁合金的车门, 质量比原来减少 34%。意大利生产的第 2 代镁轮毂仅 5.4 kg, 比铝轮毂 7.4 kg 减少 28%。对于一辆中等大小的汽车, 其质量减轻 10%,

它的燃油量就可以减少 6% ~ 8%^[1, 2]。因此, 镁合金以其低密度和高比强度、高比刚度和可再回收利用等优点成为人们关注的焦点^[3, 4]。目前, 在各类汽车中已不同程度地选用了镁合金, 有关专家预计, 每辆汽车中镁合金的质量将增加到 40 ~ 80 kg^[5]。由于镁合金的焊接性能不好, 很难实现可靠连接, 镁合金结构件以及镁合金与其它材料结构件之间的连接, 成为制约镁合金应用的技术瓶颈和亟待解决的关键技术之一。

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA331160)

收稿日期: 2004-07-02 修订日期: 2004-11-24

作者简介: 冯吉才 (1958-), 教授, 博士

通讯作者: 王亚荣, 博士; 电话: 0451-86418882 E-mail: wangyarong@hit.edu.cn

的 4%。

各种材料的性能比较见表 1。

1 镁合金的特点

1) 密度小 镁的密度大约是铝的 2/3 是铁的 1/4。它是最轻的实用金属。

2) 高比强度、高比刚度 镁合金的密度虽然比塑料高,但是,单位质量的强度和弹性率比塑料高,在保持同等强度的情况下,镁合金的零部件比塑料还薄,质量也轻。另外,由于镁合金的比强度比铝合金和铁高,在不减少零部件强度的前提下,镁合金要比铝或铁零部件的质量轻很多。

3) 传热性好、导电性强 镁合金的传热系数比铝小,比钢大,比塑料高出数十倍,电导率大于铝和钢。

4) 电磁屏蔽性能好 镁合金的电磁波屏蔽性能比在塑料上电镀屏蔽膜的效果还好,因此,使用镁合金可省去电磁波屏蔽膜的电镀工序。

5) 机械加工性能好 镁合金比其它金属的切削阻力小,若镁合金切削阻力为 1,则铝合金为 1.8 黄铜为 2.3 铸铁为 3.5 机械加工速度快,刀具使用寿命长。

6) 对振动、冲击的吸收性高 由于镁合金对振动能量的吸收性能好,使用在驱动和传动的部件上可减少振动。另外,冲击能量吸收性能好,比铝合金具有更好的延伸率的镁合金,受到冲击后,能吸收冲击能量而不会产生断裂,由冲撞而引起的凹陷小于其它金属。

7) 抗蠕变性能好 镁随着时间和温度的变化在尺寸上蠕变少。

8) 再生 镁合金与塑料不同,它可以简单地再生使用且不降低其力学性能,由于熔点低、比热容小,再生熔解时所消耗的能源是新材料制造耗能

2 镁合金焊接的特点

由于镁合金密度低,熔点低,热导率和电导率大,热膨胀系数大,化学活泼性很强,易氧化,且氧化物的熔点很高,使镁合金在焊接过程中会产生一系列的困难。主要问题如下。

1) 粗晶问题 由于热导率大,故焊接镁合金时要用大功率热源、高速焊接,易造成焊缝和近缝区金属过热和晶粒长大,这是焊接镁合金时的显著特点之一。

2) 氧化和蒸发 由于镁的氧化性极强,在焊接过程中易形成氧化膜 (MgO), MgO 熔点高 ($2500^{\circ}C$),密度大 ($3.2 g/cm^3$),易在焊缝中形成夹杂,降低了焊缝性能。在高温下,镁还容易和空气中的氮化合生成镁的氮化物,使接头性能变坏。镁的沸点不高 ($1100^{\circ}C$),在电弧高温下很易蒸发。

3) 热应力 镁及镁合金热膨胀系数较大,约为铝的 1.2倍,在焊接过程中会易产生大的焊接变形,引起较大的热应力。

4) 焊缝下塌 因为镁的表面张力比铝小,焊接时很容易产生焊缝金属下塌。

5) 气孔 与焊铝一样,镁合金焊接时易产生氢气孔。氢在镁中的溶解度随温度的降低而减小,而且镁的密度比铝小,气体不易逸出,在焊缝凝固过程中会形成气孔。

6) 热裂纹 镁合金易与其它金属形成低熔共晶体,在焊接接头中易形成结晶裂纹。当接头处温度过高时,接头组织中的低熔点化合物在晶界处会熔化出现空穴,或产生晶界氧化等,产生所谓的“过

表 1 各种材料的性能比较

Table 1 Mechanical and physical properties of materials

Alloy		Density / (g • cm ⁻³)	Melting temp / °C	Thermal conductivity / (W • m • K ⁻¹)	Tensile strength / MPa	Tensile yield / MPa	Elongation / %	Specific strength	Elastic modulus / GPa	Thermal expansion / (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Mg alloy	AZ91	1.82	596	72	280	160	8	154	45	26.0
	AM60	1.79	615	62	270	140	15	151	45	25.5
Al alloy(A380)		2.7	595	100	315	160	3	117	71	23.9
Steel		7.86	1520	42	517	400	22	66	200	16.5
Plastic	ABS	1.03	90	0.2	35	–	40	34	2.1	–
	PC	1.23	160	0.2	104	–	3	85	6.7	–

烧”现象。

此外, 镁及其合金易燃烧, 所以在熔化焊接时需要惰性气体或焊剂的保护。

3 镁合金的焊接方法

近年来, 随着镁合金结构件的出现, 对于镁合金焊接的研究也越来越多。由于镁合金在焊接时存在上述特点, 所以, 目前大量的研究集中在怎样改善焊接接头组织结构和提高接头的性能方面。应用的焊接方法主要有钨极惰性气体保护焊 (TIG)、熔化极惰性气体保护焊 (MIG)、搅拌摩擦焊 (FSW)、摩擦焊 (FW)、激光焊 (LBW)、电子束焊 (EBW) 和电阻点焊 (RSW) 等。

3.1 TIG 焊

钨极气体保护焊是目前镁合金最常用的焊接方法^[6], 它是在惰性气体的保护下, 利用钨电极与工件间产生的电弧热熔化母材和填充金属从而形成结合的一种方法。根据保护气体的不同, 可分为钨极氩弧焊和钨极氦弧焊。钨极氩弧焊焊接镁合金, 接头的变形小且热影响区较窄, 接头的力学性能和耐腐蚀性能都较高。由于镁合金的特点, 焊接时要使用交流电源, 以去除氧化膜, 焊接过程中主要存在气孔、夹杂和热裂纹等缺陷, 利用活性焊接可以改善钨极氩弧焊接镁合金时存在的熔深浅的缺点。

镁合金化学活泼性很强, 表面覆盖着一层氧化膜。焊接镁合金时采用交流钨极氩弧焊, 可以同时兼顾阴极清理作用和合理分配两极发热量。由于焊接镁合金时速度快, 且高温时镁合金易与氧气和氮气反应, 故保护气体流量要较焊接其它金属时有所增大, 以避免因气流滞后而使熔池暴露于空气中。焊丝端部不得浸入熔池, 以防止在熔池内残留氧化膜。焊丝应作前后不大的往复运动, 不作横向摆动, 这样可有助于焊丝端头对熔池的搅拌作用, 破坏熔池表面的氧化膜。

为了实现对厚板镁合金的焊接, 增加熔深, 许多研究集中于活性钨极氩弧焊 (A-TIG) 方面^[7-9]。在焊接镁合金之前, 在焊接区域涂覆氯化物 (LiCl , CaCl_2 , CdCl_2 , PbCl_2 , CeCl_3), 然后施焊。研究发现这些氯化物可以使熔深增加 2 倍。这主要是由于氯化物的添加增大了电弧电压和电弧温度, 而且在焊接方向上增大了电弧的宽度, 使得焊接过程中在增大热输入的同时伴随着热流的重新分布。在这些氯化物中, CdCl_2 的作用最为明显, 由于 Cd 的第一电

离能很高, CdCl_2 的熔点、沸点和分解温度低, 因而焊接电压高, 弧温高, 增大了熔合区深度, 可以获得更大的深宽比。

中田一博对不同种类镁合金的 TIG 焊结果进行了整理, 其接头强度如表 2 所示^[10]。

镁合金氩弧焊存在的主要缺陷是气孔和疏松。Munit 研究了 GTAW 焊接 AZ91 镁合金时的接头显微组织^[11], 如图 1 所示。

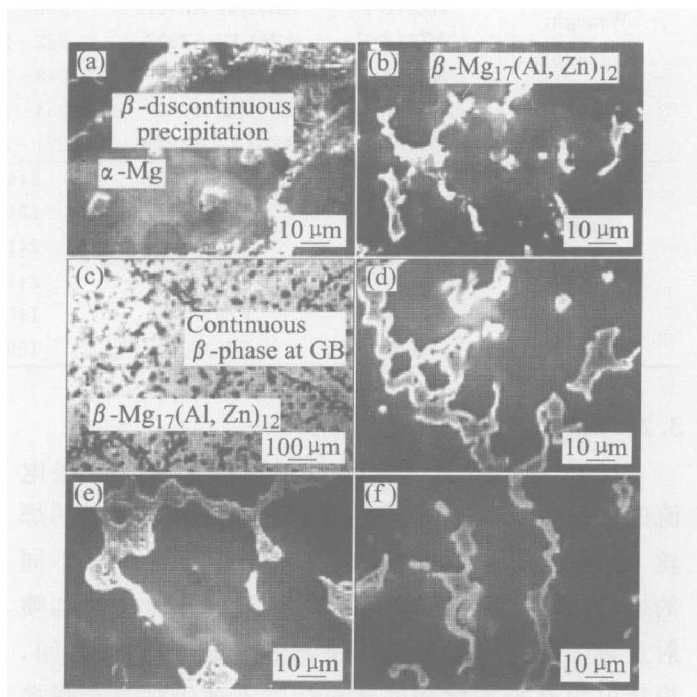


图 1 GTA 焊接镁合金的显微组织

Fig 1 Microstructures of typical GTA weld

(a) —Base metal (b) —Weld metal

(c, d) —Partially melted zone

(e) —Heat affected zone far from weld

(f) —Resolidified region at root face

在接头的显微组织中发现热影响区和焊缝内有连续的 $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al, Zn})_{12}$ 析出, 认为镁合金焊缝中气孔的形成与焊缝中的 H_2 有密切联系。若焊接材料和保护气体中含有水分, 焊接过程中发生置换反应, 放出 H_2 , H_2 的溶解度随温度的下降而急速减小, 当焊缝的凝固速度过快, 气泡来不及浮出焊缝金属表面时就形成了气孔。Hwang 等人^[12]认为氩弧焊焊接镁合金时, 添加焊丝的成分以及保护气体的流量都是影响焊缝中气孔含量的因素, 在焊接过程中通过增加保护气体的流量可以显著地减小气孔的数量、体积, 并能减小焊缝中镁含量的损失, 从而提高接头的力学性能。另外, 对于气孔的防治, 发现还可以通过焊接时尽量压低电弧 (2 mm 左右), 以充分发挥电弧的阴极破碎作用并使熔池受到搅拌, 从而使气体逸出熔池。

表 2 镁合金 TIG 焊接头的性能

Table 2 Properties of TIG welded joint

Alloy		Filler metals	Tensile strength / MPa	Tensile yield / MPa	Elongation /%	Efficiency /%
Magnesium alloy sheet	AZ31B-O	AZ61A, AZ92A	241~248	117~131	10~11	95~97
	AZ31B-H24	AZ61A, AZ92A	248~255	131~152	5	86~88
	ZE41A-T5	ZE41A	207	138	4	100
	ZH62A-T5	ZH62A	262	172	5	95
Wrought magnesium alloy	AZ10A-F	AZ61A, AZ92A	221~228	103~124	6~9	91~94
	AZ31B-F	AZ61A, AZ92A	248~255	131~152	5~7	95~97
	AZ61A-F	AZ61A, AZ92A	262~276	145~165	6~7	84~89
	AZ80A-E	AZ61A	248~276	152~179	3~5	74~82
	AZ80A-T5	AZ61A	234~276	165~193	2	62~73
	ZK21A-F	AZ61A, AZ92A	221~234	117	4~5	76~81
Casting magnesium alloy	AZ61A-T6	AZ61A, AZ92A	214	—	2	77
	AZ81A-T6	AZ101A	234	90	8	85
	AZ91C-T6	AZ101A	241	110	2	87
	AZ91A-T6	AZ92A	241	145	2	87
	ZE33A-T6	EZ33A	145	110	2	100
	KL A-F	EZ33A	169	55	10	100

3.2 MIG 焊

MIG 焊中熔滴过渡形态与送丝速度及焊接电流的关系如图 2 所示^[12]。图中对应于一定直径的焊丝，在不同的焊接电流与送丝速度下存在 3 种不同的熔滴过渡形式，分别为短路过渡、脉冲过渡和喷射过渡。在短路过渡区与喷射过渡区的区域之间，焊接电流必须加脉冲以防止产生不适于镁合金焊接

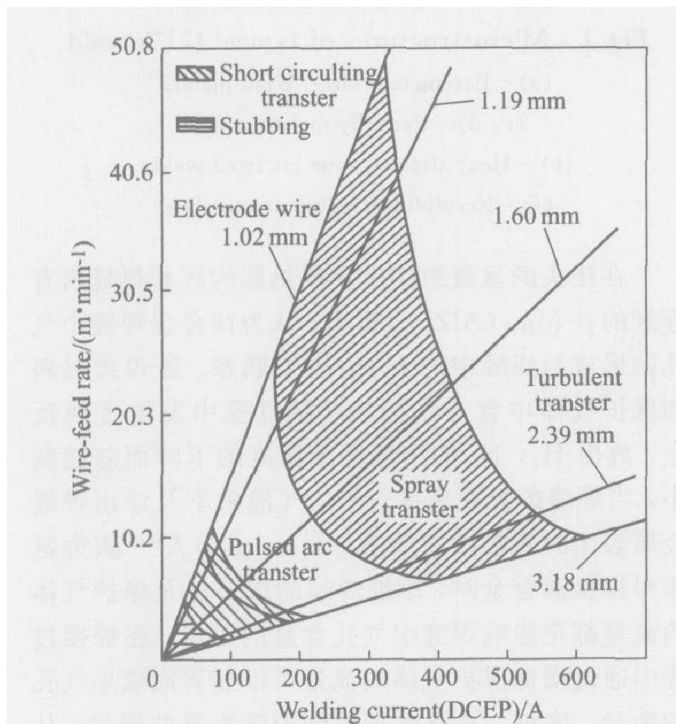


图 2 MIG 焊接中熔滴过渡形态与送丝速度及焊接电流的关系^[12]

Fig 2 Relationship between droplet transfer mode and wire-feed rate and welding current

的粗滴过渡。脉冲过渡的线能量要小于喷射过渡，适用于焊接中等厚度的板材，短路过渡适合于焊接薄板，喷射过渡可以用来焊接厚板。

选取合适的焊接规范，可以得到表面成形好、力学性能高的接头。表 3 列出了 MIG 焊接镁合金时典型的规范参数，给出了对于不同板厚的材料，应采用的电流、电压、坡口形状和焊丝直径等参考值。

氩弧焊镁合金时焊缝中存在的另一缺陷是热裂纹。镁合金属于典型的共晶型合金，易熔共晶体的存在是镁合金焊缝产生凝固裂纹的重要原因之一^[13]。同时认为凝固裂纹的产生与电源脉冲频率有关，且裂纹的长度与熔合区晶粒的大小有关。镁的膨胀系数很大，在拘束条件下焊接时，易产生较大的焊接应力促使裂纹的产生，但焊缝熔合区的细晶组织，可以将应力分散而使裂纹不易扩展。通过对弧长的跟踪控制，可以有效地避免焊接中断，防治弧坑裂纹的产生，并可最终得到表面成型良好、无裂纹和无夹渣的高质量焊缝^[6]。

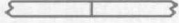
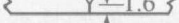
3.3 搅拌摩擦焊

搅拌摩擦焊是 20 世纪 90 年代初由英国焊接研究所 (TWI) 首先提出的，是一种新型的固相连接技术^[14]。图 3 为搅拌摩擦焊的原理示意图^[15]。

它是利用不同形状的搅拌头伸入到工件中的待焊区域，通过搅拌头在高速旋转时与工件之间产生的摩擦热使这一部分的金属处于塑性状态，并在搅拌头的压力作用下从前端向后端塑性流动，从而使

表 3 M G 焊接镁合金的规范参数

Table 3 Welding parameters of M G of M g alloy

Arc mode	Thickness of sheet/mm	Types of grooves	Layer number	Diameter of wire/mm	Welding current/A	Welding voltage/V	Welding speed / (mm · min ⁻¹)	Arc flow/ (L · min ⁻¹)
Short arc	0.6		1	1.0	25	13	610 - 915	18 - 28
	1.0		1	1.0	40	14		
	1.6		1	1.6	70	14		
	2.3		1	1.6	95	16		
	3.2		1	2.4	115	14		
	4.1		1	2.4	135	15		
Pulsed arc	4.8		1	2.4	175	15		
	1.6		1	1.0	50	21	610 - 915	18 - 28
	3.2		1	1.6	110	24		
	4.8		1	1.6	175	25		
	6.4		1	2.4	210	29		
	6.4		1	1.6	240	27		
Spray arc	9.5		1	2.4	320 - 350	24 - 30		
	12.7		2	2.4	360 - 400	24 - 30	610 - 915	23 - 38
	15.9		2	2.4	370 - 420	24 - 30		
	25.4		4	2.4	370 - 420	24 - 30		

熔核区金属在搅拌头的作用下, 温度较高, 应变速率较大, 金属不断地发生动态再结晶, 得到高

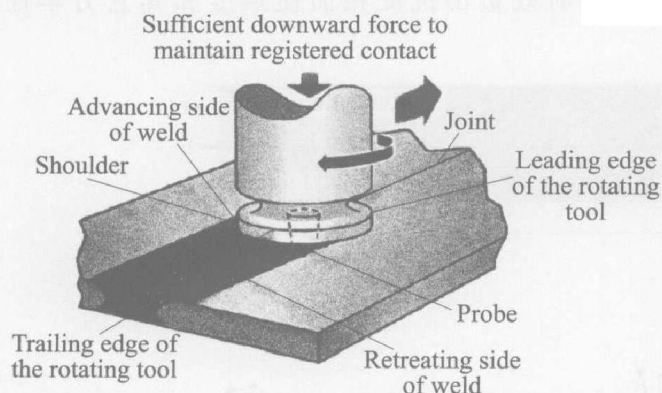
图 3 搅拌摩擦焊示意图^[15]

Fig 3 Schematic of friction stir welding

两个工件压焊形成一个接头。在搅拌摩擦焊过程中, 金属不发生熔化, 焊接时温度相对较低, 因此不存在熔焊时产生的那些缺陷, 而且焊接过程中无飞溅、无气孔、无烟尘, 无需添丝和保护气体, 因此, 对于镁合金的焊接具有独特的优势。

目前已实现了 AM 60^[16 17]、AZ31^[18-20]、AZ61^[21]、AZ91^[22 23]等镁合金的搅拌摩擦焊接。通过对搅拌头旋转速度、倾角及插入速度和工件的行进速度等工艺参数的研究, 发现在一个很宽的范围内均能得到令人满意的焊缝, 焊缝上下表面光滑, 几乎无变形^[24]。由于焊接过程中不仅有塑性流动过程, 而且同时伴随着动态恢复和再结晶过程, 所以焊缝组织由中心向外分为 3 个部分: 熔核区、机械热影响区和热影响区。接头显微组织见图 4。

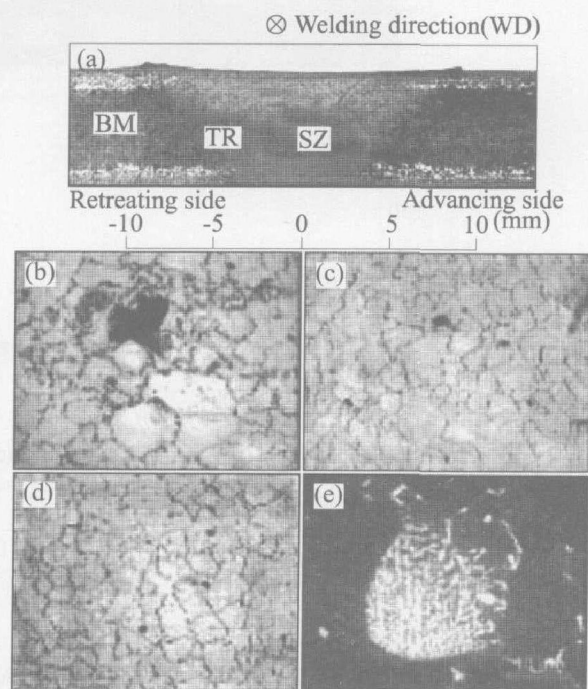
图 4 镁合金搅拌摩擦焊的接头组成^[25]

Fig 4 Microstructures in FS welded AZ61 Mg

- (a) — Overview of joint
 (b), (c), (d) — Microstructures of base material region, transition region and stir zone, respectively
 (e) — Second phase in base material

位错密度的再结晶组织，晶粒为等轴晶，并且晶粒和位错分布均匀。而在机械热影响区内组织由于存在塑性流动的趋势而接近等轴晶，在热影响区的组织进一步长大。由于接头区晶粒得到了细化，所以接头的硬度等于或高于母材，接头强度达到母材的85%以上，有的与母材等强，在搅拌区内的细晶区强度甚至高于母材^[22 26 27]，如图5所示。接头的延展性同样由于晶粒的细化而好于母材(见图6)。

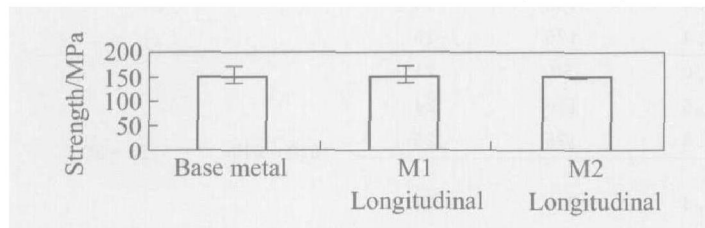


图5 AM 60B 搅拌摩擦焊纵向拉伸强度^[16]

Fig 5 Longitudinal tensile strength of FSW alloy AM 60B

搅拌摩擦焊不仅可以成功地连接同种材料，而且对于镁合金与其它材料的连接同样适用。美国得克萨斯州立大学的Anand研究了AZ31镁合金

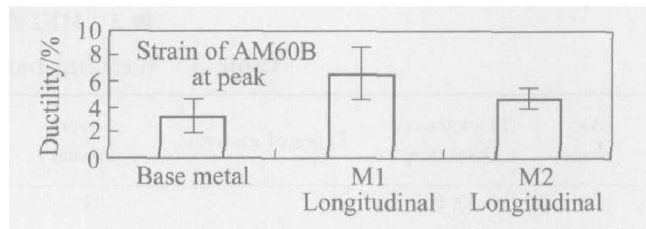


图6 AM 60B 搅拌摩擦焊纵向韧性^[16]

Fig 6 Longitudinal ductility of FSW alloy AM 60B

与6061铝合金的搅拌摩擦焊，形成的接头形貌、硬度分布及元素分布如图7所示^[28]。由于镁和铝两种材料在焊接过程中漩涡状流动，使得搅拌区内分为Mg、Al元素含量各不相同的片状剪切带。由于焊接过程同样存在大的塑性变形和固态流动，使得搅拌区内同样得到由动态再结晶得到的细晶组织。

总之，镁合金的搅拌摩擦焊可以获得无缺陷的焊接接头，显微组织与其它材料的搅拌摩擦焊接头相似，在搅拌区内为再结晶的等轴晶。焊接接头内没有残余应力存在，使得接头性能很好，镁合金不会因为时效析出沉淀相而使强度和其它力学性

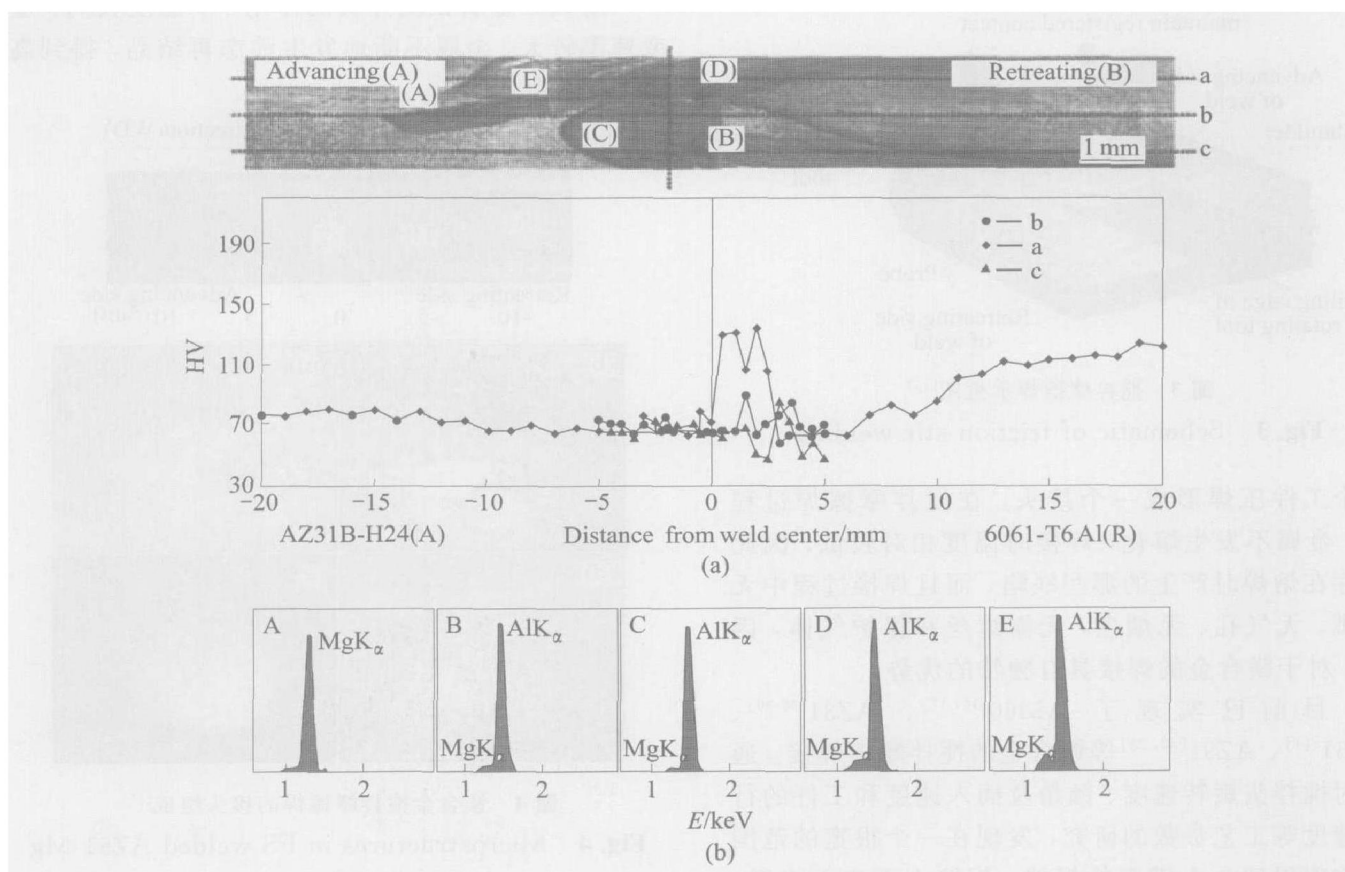


图7 AZ31B镁合金与6061铝合金的FSW接头

Fig 7 Weld of Mg AZ31B-H24 (advancing) with 6061-T6 Al (retreating)

(a) —Vickers microhardness profile of FSW region

(b) —Elemental analysis (EDAX) of FSW region

能有大的损失^[29]。对于相同成分或不同成分的镁合金材料都可以通过搅拌摩擦焊来获得可靠的接头。

3.4 惯性摩擦焊

惯性摩擦焊(通常称摩擦焊)是利用两个工件相互接触并高速旋转,在接触面上产生大量的摩擦热使其达到锻造温度,然后施加一个轴向顶锻力而完成两工件的固相连接。金属工件表面的氧化膜和油污会在初始的摩擦中得以去除,所以不会影响到接头的质量。摩擦焊接中的产热很少,接头的形成在金属的熔点以下,属于固相连接,因此气孔、裂纹等缺陷不易形成。由于摩擦焊操作简单,生产效率高,并且可以获得高质量的接头,因此早在20世纪80年代末90年代初,日本的Asahina等人^[30]就研究利用摩擦焊来焊接镁合金。发现在氩气保护下摩擦焊接AZ31,在接头界面处树枝状组织消失,取而代之的是细晶组织。接头和热影响区的硬度都几乎与母材相同。接头拉剪强度随摩擦时间的增加而得到提高,但是要略低于母材强度,在摩擦力为50 MPa摩擦时间为6 s时,接头的延伸率达到最大

值,接头的抗冲击性能随离焊缝距离的增加而增大,但略低于母材。Asahina^[30], Tsujino^[31], Schram等人^[32]研究了AZ31镁合金摩擦焊接头组织形成机理及显微组织与力学性能的关系,得出了金属沿着摩擦方向的塑性流动及再结晶温度以上的剧烈变形是产生细晶组织的原因。此外,镁合金摩擦焊接接头的力学性能在合适的规范参数下均接近或达到母材的水平。图8为AZ31镁合金摩擦焊接头的断面宏观照片,图8(a)中心区域因摩擦生成的热量不足而存在未完全结合的部分。图9(a)为接头未结合部分的显微照片,图9(b)为结合良好的接头的显微照片,其断面为延性断口。AZ31镁合金摩擦焊接头硬度分布见图10所示。

由于摩擦焊接过程中接头的形成并非通过金属的熔化而形成,原理上更接近于扩散,所以可以焊接异种金属。Kato等人^[34]利用摩擦焊焊接了AZ31镁合金和1050铝合金,Fujimoto等人^[35]焊接了AZ31镁合金与AM60镁合金,得到的接头的组织为两种材料的混合层,接头组织得到细化,强度和韧性介于两种材料之间,利用摩擦焊成功地实现了镁合金与异种金属的连接。

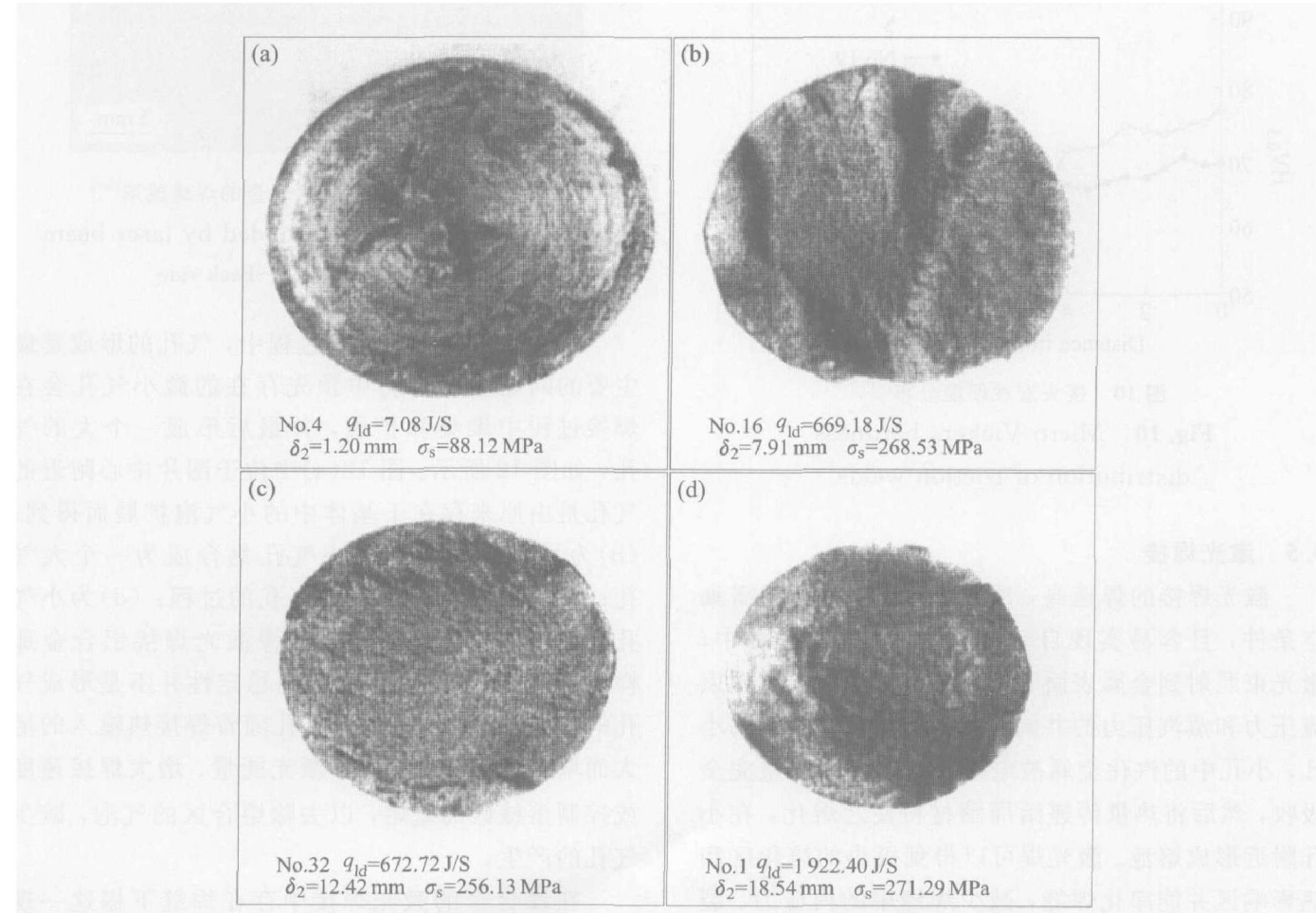


图8 拉伸断口宏观照片^[33]

Fig 8 Macro view of tensile fracture

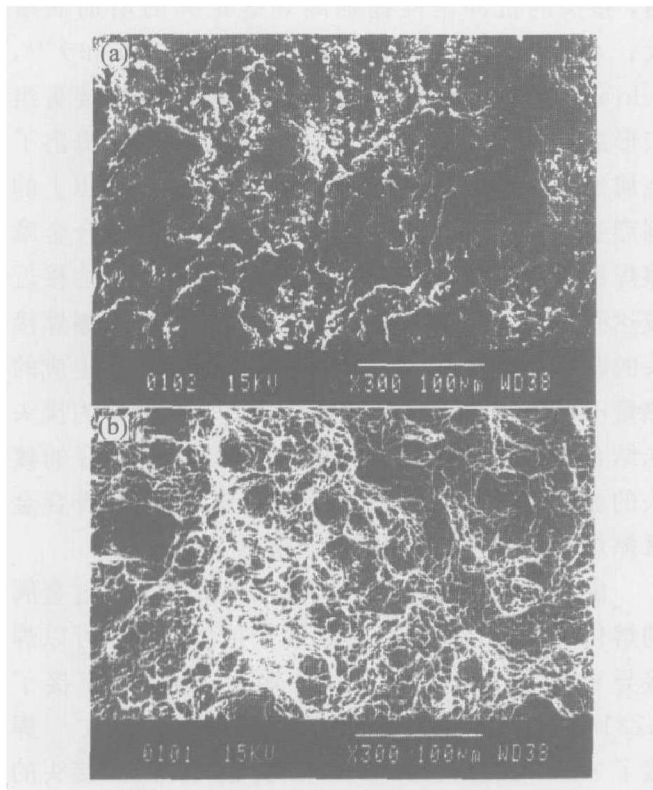


图 9 拉伸断口的微观形貌^[33]

Fig 9 SEM morphology of tensile fracture

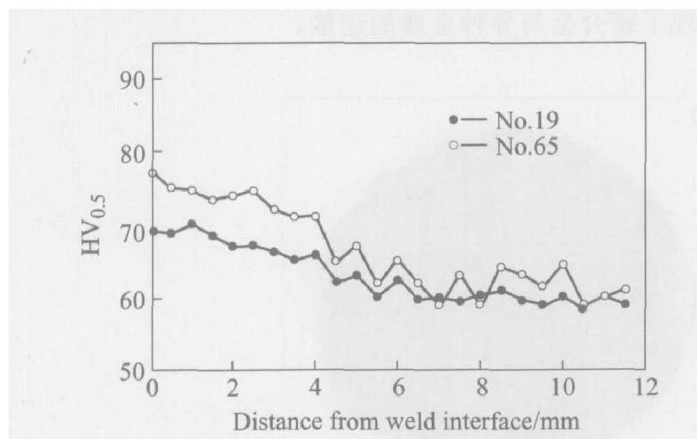


图 10 接头宏观硬度分布^[33]

Fig 10 Micro Vickers hardness distribution of friction welds

3.5 激光焊接

激光焊接的焊速高,质量好,无变形,无需真空条件,且容易实现自动化焊接。在焊接过程中,激光束照射到金属表面时,材料将瞬时汽化并在束流压力和蒸汽压力的共同作用下形成一个细长的小孔,小孔中的汽化金属被电离并将摄入的能量完全吸收,然后将热量传递给周围材料使之熔化,在小孔附近形成熔池。激光焊可以得到极小的熔化区和热影响区并能净化焊缝,减少焊缝中的内应力、裂纹和气孔等缺陷。

Weisheit Galun 和 Hirage 等人研究了利用 Nd

YAG 激光器和 CO₂ 激光器对几种铸造镁合金和挤压镁合金进行激光焊接^[36-37]。结果发现,对于相同成分和不同成分的镁合金,厚度从 2 mm 到 8 mm,均可利用激光焊接,并可得到很窄的焊缝和很大的熔深。接头焊缝区为细晶组织,热影响区的硬度和高硬度的熔核区基本相同,微观组织和接头残余应力场是影响接头疲劳强度的主要原因^[38]。激光焊接时,焊缝的背面成形受热输入和气体保护流量的影响,在恰当的焊接工艺条件下可以得到很好的表面成型和高质量的接头(图 11),从外观上看,焊缝连续,狭窄,变形很小,且无表面缺陷^[39]。

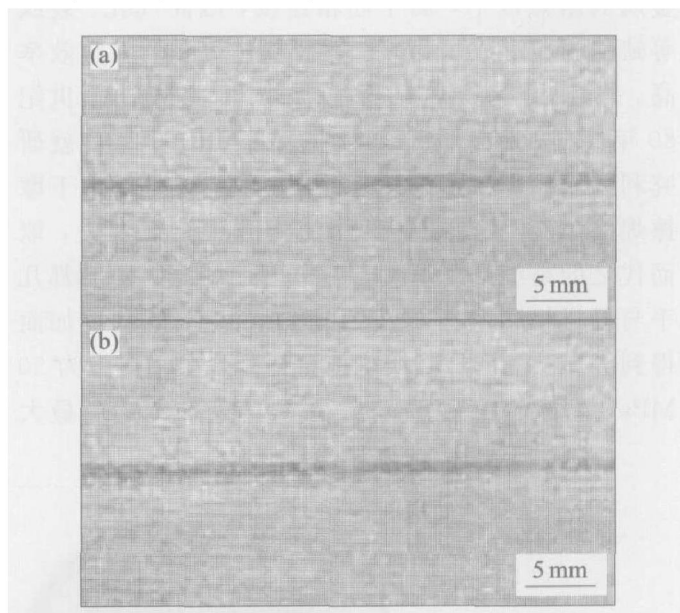


图 11 激光焊接 AZ31 镁合金的焊缝成形^[39]

Fig 11 Joints of AZ31 welded by laser beam
(a) —Face side (b) —Back side

在镁合金的激光焊接过程中,气孔的形成是最主要的问题^[40]。母材中预先存在的微小气孔会在焊接过程中聚集和扩展,并最终形成一个大的气孔,如图 12 所示。图 12(a)中位于图片中心附近的气孔是由原来存在于基体中的小气泡扩展而得到;(b)为原基体中的许多小气孔集合成为一个大气孔;(c)为小气孔扩展成大气孔的过程;(d)为小气孔聚集成大气孔的过程。不像激光焊接铝合金那样,在焊接镁合金时,匙孔的稳定性并不是形成气孔的主导因素。熔合区的气孔随着焊接热输入的增大而增加,可以通过减小激光能量、增大焊接速度或控制熔核区的重熔,以去除熔合区的气泡,减少气孔的产生。

在镁合金的激光焊接中存在焊缝下塌这一现象,这是由于在激光焊接过程中熔池在大功率脉冲的冲击下,气化和熔化物易抛出。热输入量越

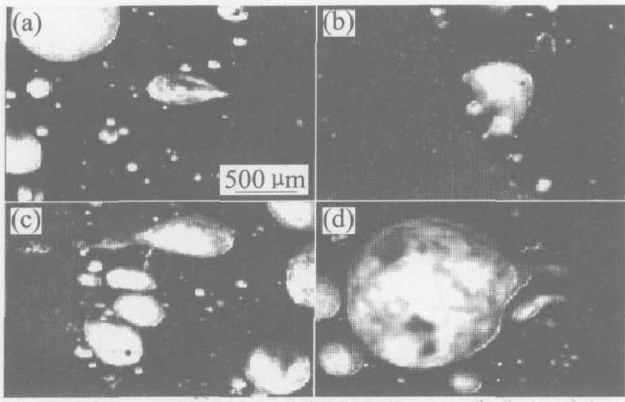


图 12 熔合区大气孔的形成过程^[41]

Fig 12 Formation of large pores in fusion zone

大,下塌现象越严重。而且对于 AZ 系列的镁合金来说,下塌量与合金成分的关系更为显著,这是由于 Zn 的熔点低,较其它金属更容易蒸发。

Draugelates 等人^[41]对镁合金在激光焊接过程中沿焊缝方向的温度场及冷却曲线进行了数值模拟,并与实验数据进行对比,其计算结果与实际完全吻合。结果表明由于镁合金的导热速度快,与相同焊接规范下的钢铁相比,其热影响区范围要窄很多,其原因主要是与镁合金高的导热系数有关。在焊接中对局部金属集中的高热量输入是造成变形的主要原因,而在焊件中不均匀的热膨胀引起的残余应力,显著地影响焊件的塑性储备,是产生裂纹和导致裂纹扩展的主要因素。另外发现,在平衡条件下液体凝固温度为 550℃,而在非平衡结晶条件下,凝固温度为 375℃,凝固后的组织为 Mg、Mg₁₇Al₁₂和 φ 相。由于合金元素含量的差别,焊接冷却过程中开始析出第二相的温度发生了变化。

如图 13 所示,镁合金激光焊接热影响区 (HAZ)、焊缝区 (WZ) 中的硬度与母材区 (BMZ) 差别不大^[39],造成这种结果的原因主要是焊缝中晶粒的细化,提高了强度,在熔合处由于沉淀相的析出而使硬度略有提高。

由于激光焊接速度快,大深度的匙孔效应和熔池的动态搅动使得它成为焊接镁合金的一种良好方法。但是镁合金对激光束的吸收和反射会造成一定的能量损失。

3.6 电子束焊接

电子束焊接是利用高电场产生高速电子,经会聚后形成电子流,撞击被焊金属的接缝处,使其动能转化为热能,令金属产生熔化,形成连接接头的

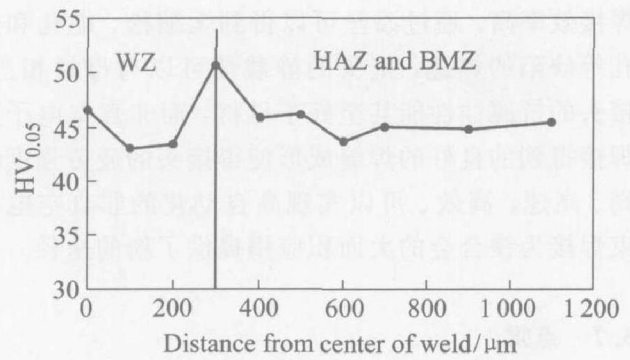


图 13 激光焊接 AZ31 镁合金的接头硬度分布^[41]

Fig 13 Microhardness of AZ31 joint welded by laser beam

一种方法^[42]。电子束流能量密度高,穿透能力强,焊缝熔合区深而窄。焊接过程在真空状态下不受氧气和其它气体的影响,焊接速度可以很高,输入能量比常规焊接方法小,因此热影响区小,接头性能好。电子束精确可调,无论是对镁合金薄件还是厚件均可一次焊透。但是电子束焊接镁合金时容易出现起弧、气孔及焊缝下塌等现象。

由于镁的蒸汽压很低,进行镁及镁合金的电子束焊接时,容易产生起弧现象,焊接过程容易被中断^[43]。增大焊接速度可以避免起弧现象,但是最佳的焊接速度比铝合金小。在热输入量较小、焊速相对较大的电子束焊接过程中,焊缝中的氢气在凝固之前来不及上浮和溢出,容易形成气孔,还容易产生熔穿现象。熔融镁的表面张力很小,比铝小 50%,因此在焊接过程中很容易发生焊缝下塌。

电子束焊接纯镁与镁合金得到的熔融区都较其它焊接方法小。AZ31 的焊缝横截面处,熔融中心区内有分层结构^[44],这一现象说明在熔融区内冷却速度不相同。由于熔池的振动,凝固不连续,因此在焊缝表面有波纹线,波纹线的间隔随焊接速度增加而减少。纯镁焊接接头的热影响区和熔合区的晶粒都比较粗大^[44],但是 AZ31、AZ91 和 AZ80 等镁合金的熔合区晶粒为细小的等轴晶^[45-46]。这是由于快速熔化和在随后的快速冷却中再凝固结晶的结果,而且当焊接热输入相对减小时,这种细化作用更为显著。由于熔合区显微组织的细化,接头处的硬度与母材几乎相同。

电子束焊接通常为真空焊接,金属气体的挥发对真空室的污染很大。研究发现非真空电子束非常适用于镁合金的焊接^[47-48]。AZ31 变形镁合金和 AM 50A 以及 AZ91D 铸造镁合金在适当的焊接工艺下均可得到良好的接头。相对较高的能量密度可以

允许焊接速度达到 15m /m in, 这样热输入较小, 焊接效率高。通过添丝可以得到无缩松、缩孔和气孔等缺陷的焊缝, 接头的静载荷可以与母材相当, 接头的抗腐蚀性能甚至好于母材, 而非真空电子束焊接得到的良好的焊缝成形使得接头的疲劳强度很高。高速、高效、可以实现高自动化的非真空电子束焊接为镁合金的大面积应用提供了新的途径。

3 7 点焊

点焊镁合金板材或挤压材时与点焊铝合金所需要的设备和条件很相似。它需要大电流短时间的强规范焊接, 这与镁合金电阻小、散热系数大有关。由于镁的热膨胀系数很大, 在镁合金点焊过程中易出现大变形。镁合金的表面状态对点焊质量的影响很大, 因此在点焊前必须对焊件进行清理, 去掉其表面的铬化物保护层和镁的氧化物。镁易与电极铜发生反应生成金属间化合物, 使得电极与试件发生粘附现象, 影响焊点的质量。因此在点焊镁合金的时候要加强对电极的冷却, 同时需要电极与工件接触面电阻均匀分布, 不会因为电流的强烈集束作用而在接触面上产生大量的电阻热, 进而有效地改善电极粘附现象。

交流点焊 1mm 厚 AZ31B 镁合金板, 其接头拉伸强度与焊接参数之间的关系见图 14, 焊点形状如图 15 所示。在预压时间为 20 周波, 电极压力为 2 475 N, 焊接电流为 17 000 A, 焊接时间为 10 周波的实验条件下, 镁合金点焊的拉剪力达到 1 980 N^[49]。

大多数金属材料点焊熔核的凝固组织为柱状晶组织, 少数金属材料的熔核组织为柱状晶 + 等轴晶。而点焊镁合金得到的熔核组织完全为等轴晶, 而且大小均匀。由于镁合金的导热性好, 降温速度极快, 使得在熔核中心液相中的温度梯度很小, 形成成分过冷区, 结晶形核速率比长大速度更强烈地依赖于过冷度, 再加上焊点在压力状态下结晶, 进一步提高了均质形核率和异质形核率, 使液态金属中形成大量的晶核, 晶粒沿各个方向长大的速率相差不多, 就形成了熔核区均匀分布的细小等轴晶组织。熔核中心组织见图 16。

Tom ihau 等人^[50]研究了镁合金与铝合金的电阻点焊。图 17 为 6mm 厚 AZ31 镁合金与 1050 铝合金的点焊接头强度随焊接时间和电流强度的变化曲线, 获得接头强度最大值所需要的焊接时间随着电流的增大而有所增加。由于镁和铝的互溶性很差, 因此接头强度很低。朝比奈、渡边等人试图通过在

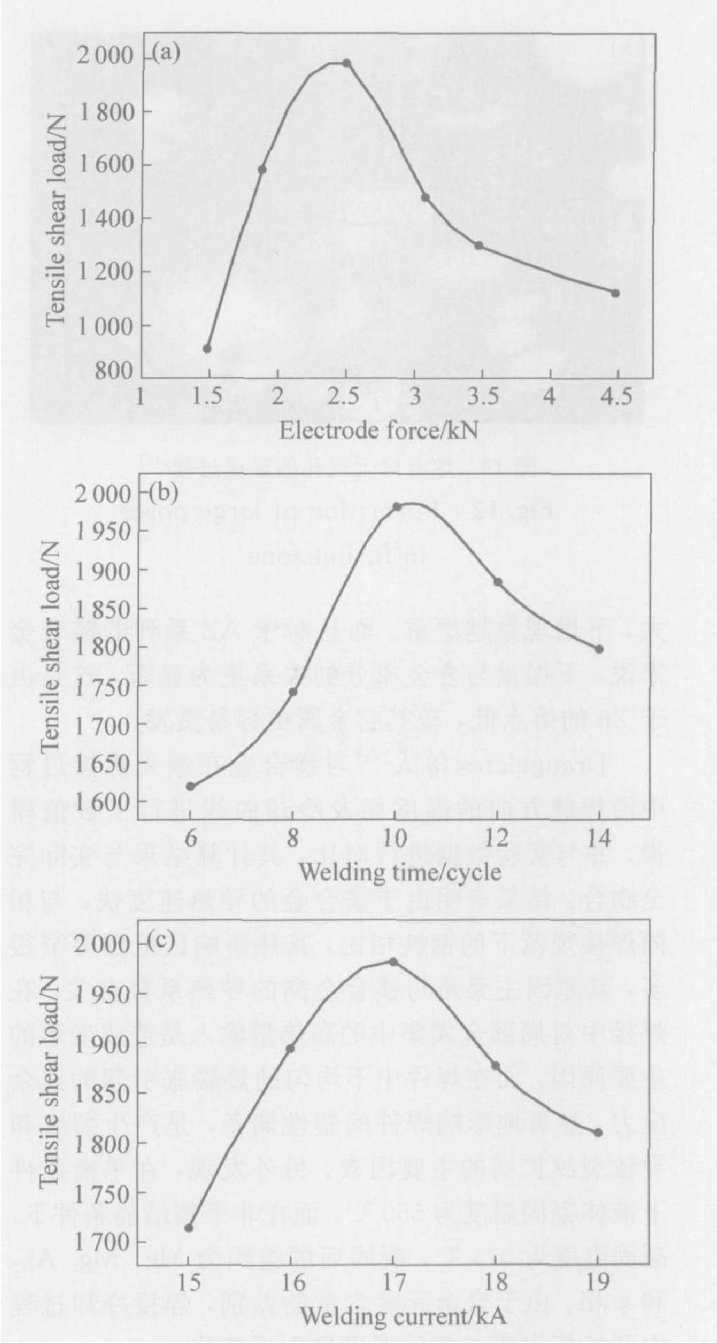


图 14 焊接规范对接头强度的影响^[49]

Fig 14 Influence of welding parameters on joints

- (a) — Influence of electrode force on joints
- (b) — Influence of welding time on joints
- (c) — Influence of welding current on joints

镁铝界面上添加其它的材料以增加其结合强度, 通过在待焊界面处涂覆粘接剂的方法, 有效地降低了接头的应力, 焊点接头的最大强度约 1 000 N, 高于直接点焊的接头强度 (见图 18)。但是焊点强度在焊接时间过长时显著降低, 这是由于焊接热输入量过大, 熔融态金属内部产生的缺陷增多所致。接头熔核形状随焊接时间的改变见图 19。如果在镁和铝点焊界面上加一层银箔, 然后进行点焊, 发现接头

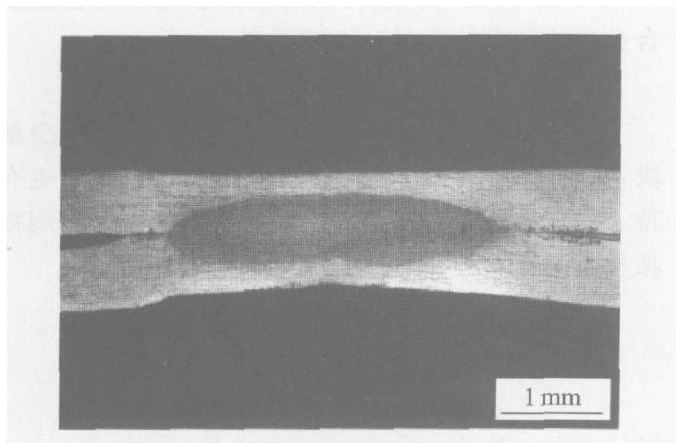


图 15 AZ31B点焊接头形状^[49]

Fig 15 Spot weld of AZ31B

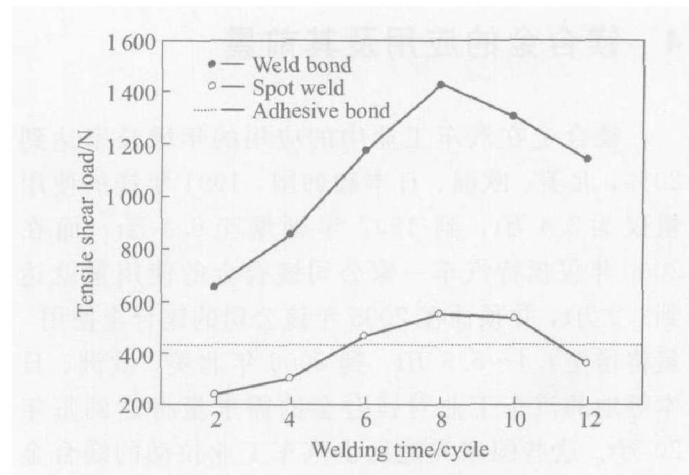


图 18 焊接时间对接头强度的影响^[50]

Fig 18 Influence of welding time on joints

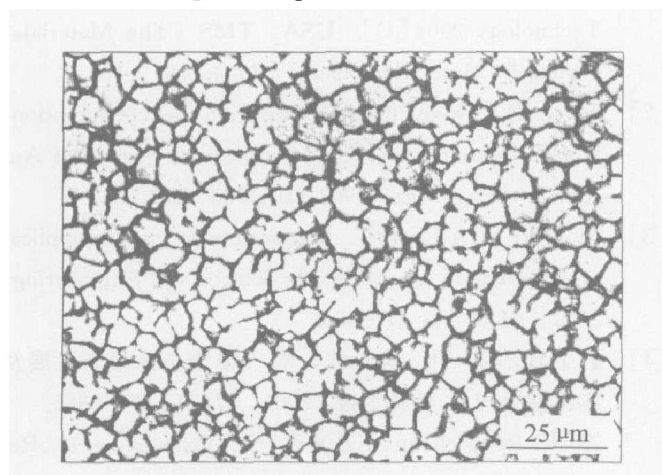


图 16 AZ31焊点熔核中心的显微组织^[49]

Fig 16 Microstructure of nugget of AZ31B

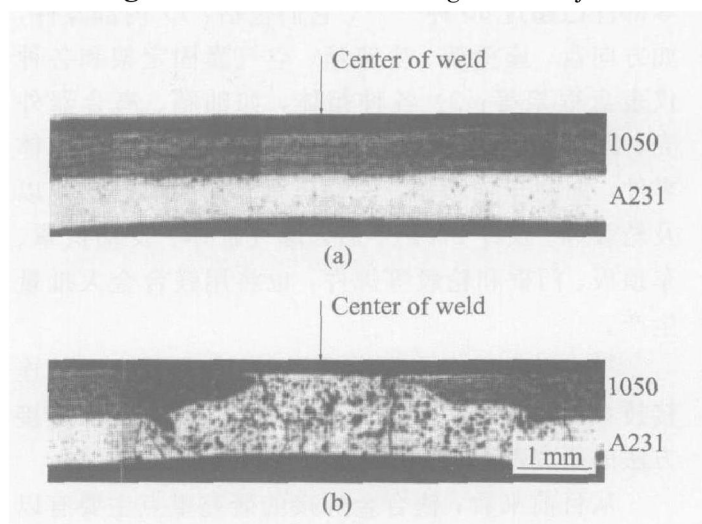


图 19 焊接时间对熔核区的影响^[50]

Fig 19 Influence of welding time on nuggets

(a) — $t = 8$ cycles (b) — $t = 12$ cycles

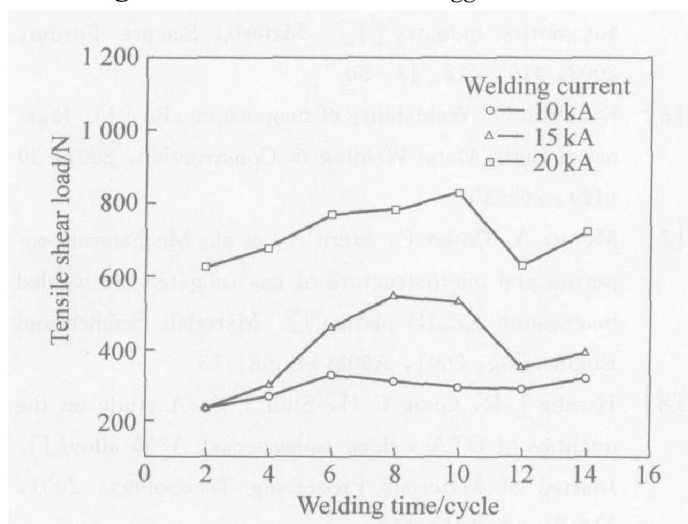


图 17 焊接时间和电流强度对 AZ31镁合金与 1050铝合金的点焊接头强度的影响^[50]

Fig 17 Influence of welding current and welding time on joints of AZ31 Mg alloy and 1050 Al alloy

强度反而降低,原因是界面处形成了金属间化合物(图 20)。镁合金和其它金属的点焊接头强

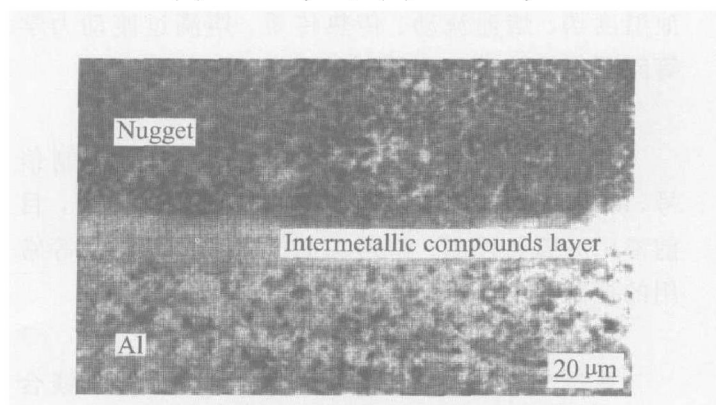


图 20 点焊接头组织^[50]

Fig 20 Microstructure of nugget of Al/Mg

度不高,还需要进一步探索。

至于镁合金的其它焊接方法如压力焊(缝焊、对焊)、钎焊和扩散焊等,目前在这些领域的研究还比较少,但是随着镁合金的广泛使用,各种焊接方法都会引起广大研究者的进一步关注。

4 镁合金的应用及其前景

镁合金在汽车工业中的应用的年增长率达到20%，北美、欧洲、日本和韩国，1991年镁的使用量仅为2.4万t，到1997年则增至6.4万t，而在2000年仅福特汽车一家公司镁合金的使用量就达到2.2万t，并预计在2005年该公司的镁合金使用量将增至4.4~5.5万t。到2006年北美、欧洲、日本等地的汽车工业对镁合金的需求量将达到每年20万t。这些国家和地区由汽车工业拉动的镁合金的需求量还将继续增长。

目前，国外在汽车上大规模应用镁合金生产的零部件已超过60种^[51-53]，它们包括：1) 内部零件，如方向盘、座椅架、变速箱、安全气囊固定架和各种仪表盘框架等；2) 各种箱体，如油箱、离合器外壳、齿轮箱、气缸前盖和各种通风管道等；3) 车体零件，如刹车踏板架、发动机焊件、车体后支架以及轮毂等。预计2005年后，像气缸体、发动机罩、车顶板、门框和轮毂等焊件，也将用镁合金大批量生产。

镁合金在汽车上的大量使用，使得镁合金的连接技术成为解决镁合金应用的迫切问题，各种焊接方法的研究都会得到广大研究者的进一步关注。

从目前来看，镁合金焊接的研究重点主要有以下几个方面。

1) 镁合金焊接基础理论研究

由于镁合金焊接刚刚起步，焊接电弧特性、熔池温度场、熔池流动、传热传质、熔滴过渡动力学等问题将是基础理论研究的重点。

2) 镁合金焊接过程传感及控制

镁合金焊接时，如何提取焊接过程的控制信号，如何根据熔池及电弧的特征控制焊接过程，目前常用的弧长控制、熔透控制、熔滴过渡控制等常用的控制方法能否适用等许多问题有待研究。

3) 镁合金与其它金属的连接技术

在汽车制造方面，将会遇到镁合金与钢、镁合金与铝合金的熔化焊接问题；在自行车制造中，还需要解决镁合金和铝合金管接头的钎焊问题，急需开发镁合金异种材料的熔化焊接和钎焊技术。

4) 高质量镁合金焊接材料的研制

与铝合金焊丝相比，目前使用的镁合金焊丝在焊接性能、力学性能、表面处理状态、尺寸精度等方面有很大的差距，还无法进行自动化焊接。从钎料方面来看，还没有用于镁合金焊接的钎料和钎

剂。因此，研制高质量的镁合金焊接材料对促进镁合金焊接技术的发展具有重要意义。

5) 接头质量及寿命评价

由于镁合金的防腐、阻燃等问题还没有完全解决，接头的耐腐蚀、抗蠕变、使用寿命等问题也有待于研究，需要建立一套质量评价标准，并利用模拟技术对接头性能、使用寿命等进行预测。

REFERENCES

- [1] Aghion E, Bronfin B, Friedrich H, et al. The environmental impact of new magnesium alloys on the transportation industry [A]. Alan A L. Magnesium Technology 2004 [C]. USA: TMS (The Materials Metals & Materials Society), 2004. 167-172.
- [2] Myers P S. Reducing transportation fuel consumption: how far should we go [J]. Proceedings-Society of Automotive Engineers, 1992, 10: 225-234.
- [3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties applications potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302(1): 37-45.
- [4] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg合金的最新发展及应用前景 [J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Recent development and application of magnesium alloys [J]. Acta Metall Sin, 2001, 37(7): 673-685.
- [5] Cole G S. Issues that influence magnesium's use in the automotive industry [J]. Material Science Forum, 2003, 419-422: 43-50.
- [6] Kazuhiro N. Weldability of magnesium alloy [J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 2001, 39(12): 26-35.
- [7] Munitz A, Cotler C, Stern A, et al. Mechanical properties and microstructure of gas tungsten arc welded magnesium AZ91D plates [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302(1): 68-73.
- [8] Hwang L R, Gung C H, Shih T S. A study on the qualities of GTA-welded squeeze-cast A356 alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 116(2-3): 101-113.
- [9] Marya M, Edwards G R. Chloride contributions in flux-assisted GTA welding of magnesium alloys [J]. Welding Journal (Miami, Fla), 2002, 81(12): 291-298.
- [10] Asahina T, Tokisue H, Katoh K, et al. Solidification crack sensitivity of TIG welded AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Japan Institute of Light Materials, 1999, 49(12): 595-599.
- [11] 苗玉刚, 刘黎明, 王继锋, 等. 镁合金薄板 TIG 焊自

- 适应弧长控制 [J]. 焊接学报, 2003, 24(6): 33-36
- MIAO Yu-gang, LIU Lin-ming, WANG Ji-feng, et al. Adaptive arc length control for magnesium alloy sheets TIG welding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(6): 33-36
- [12] Marya M. Theoretical and experimental assessment of chloride effects in the A-TIG welding of magnesium [J]. Welding in the World, 2002, 46(7-8): 7-21.
- [13] Marya M, Edwards G R. The effects of chloride fluxes on the gas tungsten arc welding of an AZ31 magnesium alloy [A]. Indacochea J E, DuPont J N, Lienert T J, et al. ASM Proceedings of the International Conference Trends in Welding Research [C]. Columbus, Ohio: ASM, 2002, 398-403
- [14] Thomas W M, Nicholas E D. Friction stir welding for the transportation industries [J]. Materials & Design, 1997, 18(4/6): 269-273
- [15] Nicholas E D. Developments in the friction stir welding of materials [A]. Sato T, Kumai S, Kobayashi T, et al. 6th International Conference Aluminum Alloys [C]. Toyohashi, Japan: The Japan Institute of Light Metals, 1998, 139-151.
- [16] Naiyi L, Tsung Y P, Copper R P, et al. Friction stir welding of magnesium AM60 alloy [A]. Alan A L. Magnesium Technology 2004 [C]. USA: TMS (The Materials, Metals & Materials Society), 2004, 19-23
- [17] Esparza J A, Davis W C, Murr L E. Microstructure-property studies in friction-stir welded thickened magnesium alloy AM60 [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(5): 941-952
- [18] Nagasawa T, Otsuka M. Structure and mechanical properties of friction stir weld joints of magnesium alloy AZ31 [A]. Kaplan H I, Hryn J N, Clow B B. Magnesium Technology 2000 [C]. Tennessee, Nashville: TMS (The Materials, Metals & Materials Society), 2000, 383-387.
- [19] Lee W B, Yeon Y M, Jung S B. Joint properties of friction stir welded AZ31B-H24 magnesium alloy [J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(6): 785-790
- [20] 张华, 林三宝, 吴林, 等. 镁合金 AZ31 搅拌摩擦接头的微观组织 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1510-1513
- ZHANG Hua, LIN San-bao, WU Lin, et al. Microstructure of friction stir welds in AZ31 magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1510-1513
- [21] Park S H C, Sato Y S, Kokawa H. Basal plane texture and flow pattern in friction stir weld of a magnesium alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2003, 34A(4): 987-994
- [22] Nakata K, Inoka S, Nagano Y, et al. Weldability of friction stir welding of AZ91D magnesium alloy thickened sheet [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001, 51(10): 528-533
- [23] Park S H C, Sato Y S, Kokawa H, et al. Improvement of mechanical properties in thickened MG alloy AZ91D by friction stir welding [A]. Indacochea J E, DuPont J N, Lienert T J, et al. ASM Proceedings of the International Conference Trends in Welding Research [C]. Columbus, Ohio: ASM, 2002, 267-272
- [24] Jan I S, Haavard G, Oosterkamp L D, et al. Friction stir welding of magnesium die castings [A]. Alan A L. Magnesium Technology 2004 [C]. USA: TMS (The Materials, Metals & Materials Society), 2004, 24-29
- [25] Park S H C, Sato Y S, Kokawa H, et al. Effect of micro-texture on fracture location in friction stir weld of MG alloy AZ61 during tensile test [J]. Scripta Materialia, 2003(49): 161-166
- [26] 刑丽, 柯黎明, 孙德超, 等. 镁合金薄板的搅拌摩擦焊工艺 [J]. 焊接学报, 2001, 12(6): 18-20
- XING Li, KE Li-ming, SUN De-chao, et al. Friction stir welding of MB8 magnesium alloy sheet [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 12(6): 18-20
- [27] Takeshi N, Masahisa O. Structure and mechanical properties of friction stir weld joints of magnesium alloy AZ31 [A]. Kaplan H I, Hryn J N, Clow B B. Magnesium Technology 2000 [C]. Tennessee, Nashville: TMS (The Materials, Metals & Materials Society), 2000, 382-387.
- [28] Anand C, Samasekharan L, Lawrence E, et al. Fundamental studies of the friction-stir welding of magnesium alloys to 6061-T6 aluminum [A]. Alan A L. Magnesium Technology 2004 [C]. USA: TMS (The Materials, Metals & Materials Society), 2004, 31-36
- [29] Esparza J A, Davis W C, Trillo E A, et al. Friction-stir welding of magnesium alloy AZ31B [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(12): 917-920
- [30] Asahina T. Friction welding of magnesium alloy AZ31 [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1991, 10(10): 673-680
- [31] Tsujino R, Kawai G. Friction welding of AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2003, 426-432(4): 3005-3010
- [32] Schram A, Kettler C, Mazac K, et al. Friction welding

- of magnesium alloys[J]. Welding and Cutting 2000 52(6): 116- 119
- [33] Koichi O, Hiroshi Y, Hiizu O. Friction welding of AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 2003, 41(2): 21- 28
- [34] Katoh K, Asahina T, Tokisue H. Mechanical properties of friction welded joints of AZ31 magnesium alloy to 1050 aluminum[J]. Journal of Japan Institute of Light Materials, 1995, 45(5): 255- 260
- [35] Fujimoto S, Ono T, Tanaka S, et al Microstructures of friction welded joints of AZ31 to AM 60 magnesium alloys[J]. Materials Science Forum, 2003, 419- 422(1): 399- 404
- [36] Weisheit A, Galun R, Mordike B L. CO₂ laser beam welding of magnesium-based alloys[J]. Welding Journal, 1998, 77(4): 148- 154
- [37] Hirage H, Inoue T, Kamado S, et al Effect of shielding gas and laser wavelength in laser welding of magnesium alloy sheet[J]. Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 2001, 19(4): 591- 599
- [38] Barrallier L, Fabre A, Masse J E, et al Residual stress measurements using neutron diffraction in magnesium alloy laser welded joints[J]. Materials Science Forum, 2002, 404- 407: 399- 404
- [39] 宋 刚, 刘黎明, 王继锋, 等. 变形镁合金 AZ31B 的激光焊接工艺研究[J]. 应用激光, 2003, 12(6): 327- 329
SONG Gang, LIU Liming, WANG Jifeng, et al Study of YAG laser welding process on wrought magnesium[J]. Applied Laser, 2003, 12(6): 327- 329
- [40] Zhao H, Debroy T. Pore formation during laser beam welding of die-cast magnesium alloy AM 60B: Mechanism and remedy[J]. Welding Journal(Miami Fla), 2001, 8(80): 204- 210
- [41] Draugelates U, Bouaifi B, Steinbohm S, et al Simulation of laser beam welding of magnesium alloy[J]. Magnesium Science & Technology, 1998, 10- 12: 309- 314
- [42] 周广德. 电子束焊接技术的特点与应用[J]. 电工电能新技术, 1994(4): 25- 30
ZHOU Guang-de. Specialties and applications of electron beam welding[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 1994(4): 25- 30
- [43] Asahina T, Tokisue H. Electron beam weldability of pure magnesium and AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Transactions, 2001, 42(11): 2345- 2353
- [44] 张英明. 纯镁和 AZ31 镁合金的电子束焊接性能[J]. 稀有金属快报, 2003(4): 25- 26
ZHANG Yingming. Electron beam weldability of pure magnesium and AZ31 magnesium alloy[J]. Rare Metals Letters, 2003(4): 25- 26
- [45] Munitz A, Cotler C, Shaham H, et al Electron beam welding of magnesium AZ91D plates[J]. Welding Journal, 2000, 79(7): 202- 208
- [46] Asahina T, Ohkubo M. Mechanical properties of electron beam welded joints of AZ80 magnesium alloy[J]. Journal of Japan Institute of Light Materials, 1994, 44(4): 210- 215
- [47] Draugelates U, Bouaifi B, Bartsch J, et al Welding of magnesium alloys by means of non-vacuum electron-beam welding[J]. Welding and Cutting, 2000, 52(4): 62- 67.
- [48] Bach F W, Szelagowski A, Versmann R, et al Non vacuum electron beam welding of light sheet metals and steel sheets[J]. Welding in the World, 2003, 47(3- 4): 4- 10
- [49] 王亚荣, 张忠典, 冯吉才. AZ31B 镁合金交流电阻点焊接头的力学性能及显微组织分析[J]. 机械工程学报, 2004, 40(5): 131- 135
WANG Ya-rong, ZHANG Zhong-dian, FENG Jicai. Mechanical properties and microstructures of AZ31B Mg alloy joints welded with AC resistance spot welding[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(5): 131- 135
- [50] Tomiharu O. Resistance welding of aluminum alloy to dissimilar metals[J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 2004, 42(1): 2- 15
- [51] Luo A, Renaud J, Nakatsugawa I, et al Magnesium casting for automobile applications[J]. JOM, 1995, 47(7): 28- 31
- [52] 陈力禾, 刘 正, 林 立, 等. 镁—汽车工业通向新世纪的轻量化之路[J]. 铸造, 2004, 53(1): 5- 11.
CHEN Lihé, LIU Zheng, LIN Li, et al Magnesium—the road to weight lightening for automobile industry in new century electron beam weldability of pure magnesium and AZ31 magnesium alloy[J]. Foundry, 2004, 53(1): 5- 11.
- [53] Aghion E, Bronfin B, Friedrich H. The environmental impact of new magnesium alloys on the transportation industry[A]. Alan A L. Magnesium Technology 2004[C]. USA: TMS(The Materials Metals & Materials Society), 2004, 167- 168

(编辑 袁赛前)