

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1443 - 08

耐热镁合金及其研究进展^①

张新明, 彭卓凯, 陈健美, 邓运来
(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 综述了耐热镁合金及其研究进展。介绍了 Mg-Al、Mg-Zn、Mg-RE、Mg-Th、Mg-Ag 合金系及镁基复合材料、快速凝固镁合金在耐热性能方面的发展; 认为 Mg-RE 系合金由于其优良的耐热性能, 可在我国大力发展, 但碱土金属可部分代替昂贵的稀土元素。对这些合金来说, 研究耐热相及结构对提高合金的高温强度和热稳定性是非常重要的。

关键词: 镁合金; 耐热性; 抗蠕变性能; 综述

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Heat-resistant magnesium alloys and their development

ZHANG Xin-ming, PENG Zhuo-kai, CHEN Jia-mei, DENG Yun-lai
(School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Heat-resistant magnesium alloys and their development are reviewed. Mg-Al, Mg-Zn, Mg-RE, Mg-Th, Mg-Ag system alloys, rapid solidification magnesium alloy and magnesium-based composite in heat resistance are introduced. It suggested that Mg-RE system alloys can be rapidly developed because of their excellent heat-resistant property, but the alkaline earth metal elements can partially substitute the expensive RE elements. The heat-resistant phases and structures are very important to those alloys for their high strength and heat-resistant stability at elevated temperatures.

Key words: magnesium alloys; heat resistance; creep resistance; review

镁合金是目前实际应用中最轻的金属结构材料, 它具有比强度比刚度高、尺寸稳定、电磁屏蔽好、良好的切削加工性及充型流动性等优点, 早已引起航天航空和汽车工业的关注^[1]。但是镁合金高温力学性能较差, 当温度升高时, 它的强度和抗蠕变性能往往大幅度下降, 因而它难以作为高温长时间使用的部件。提高镁合金的高温性能是最近 30 年镁合金研究的重要课题。已开发的耐热镁合金中所采用的合金元素主要有稀土(RE)、硅(Si)、钍(Th)和银(Ag)。从 20 世纪 80 年代以来, 国外致力于利用 Ca 来提高镁合金的高温抗拉强度和抗蠕变性能。目前常用的镁合金系列有 Mg-Al、Mg-Zn、

Mg-RE 系等, 其中 Mg-RE 系合金耐热性能最好。镁基复合材料和快速凝固镁合金是较新的研究领域, 它们也具有良好的高温力学性能。

1 Mg-Al 系合金

Mg-Al 系合金是目前牌号最多, 应用最广的系列。以 Mg-Al 合金为基础发展的三元合金系有: Mg-Al-Zn、Mg-Al-Si、Mg-Al-Mn、Mg-Al-RE 4 个常用系列及近期发展的 Mg-Al-Ca、Mg-Al-Sr 等系列。

^① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(03AA741043); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY4051)

收稿日期: 2004-03-27; 修订日期: 2004-06-21

作者简介: 张新明(1946-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 张新明, 教授; 电话: 0731-8830265; E-mail: xzm@mail.csu.edu.cn

1.1 Mg-Al-Zn系

Mg-Al-Zn系合金中, AZ91 (Mg-9Al-0.8Zr-0.2Mn) 具有易于铸造、易于加工、高强度、高耐腐蚀性和低成本等优点, 是所有镁合金中应用最广的一个牌号^[2]。AZ91中各合金元素的作用为^[3]: Al增加合金的流动性, 提高室温强度, 增加Al的含量可提高合金的延展性, 但降低合金的高温强度; Zn也可以提高合金的流动性, 并具有固溶强化作用, 但超过2%时, 合金易产生热裂; Mn不影响力学性能, 但它可形成Fe-Mn-Al金属间化合物而提高合金的耐蚀性能。AZ91合金的使用温度不能超过120℃^[4], 故不适合做汽车发动机部件。

为了提高AZ91合金的抗高温蠕变性能, 很多学者研究了合金元素Bi、Sb、Ca、Si、Te和RE对其组织和性能的影响^[5-9]。发现Bi、Sb、Ca和Si元素都可以明显细化合金铸态组织, 且复合合金化的效果更好, 这些合金元素的加入改善了合金的室温和高温力学性能, 并大大提高了合金的蠕变抗力, 其中抗蠕变性能最好的(AZ91+0.3%Ca+0.6%Si)合金在200℃、50MPa下的蠕变速率比基体合金AZ91降低了2个数量级^[5]。Te的加入同样改善AZ91合金的铸态组织, 可使 β -Mg₁₇Al₁₂相由沿晶界呈半连续的网络状转变为细小、弥散、均匀的颗粒状分布。加入适量的Te可以提高合金的室温和高温强度以及抗高温蠕变性能。在200℃、50MPa下, 含0.3%Te的AZ91合金, 其最小蠕变速率为 $3.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 只有基体合金AZ91的1/5左右^[6]。将富Ce的混合稀土RE加入AZ91中, 形成的Al₁₁RE₃相可使低熔点 β -Mg₁₇Al₁₂相的尺寸和数量减少, Al₁₁RE₃相具有高的热稳定性, 因此RE的加入可大大提高高温抗拉强度。但加入太多的RE会造成Al₁₁RE₃相粗化而不利于性能提高, 一般加入1%-2%的RE可获得比较合理的力学性能^[8]。

鉴于Ca、RE的有效作用, 日本有人开发了一种用作汽车传动部件的新型耐热镁合金^[10], 其成分为Mg-6%Al-0.5%Zr-1%Ca-3%RE(质量分数, %)。该合金具有好的流动性, 模铸性能比得上AZ91D, 耐热性能优于AE42, 且其耐热性能与常用汽车传动部件材料ADC12铝合金相当。

1.2 Mg-Al-Mn系

AM系列合金AM60、AM50具有较高的伸长率和韧性, 常用于抗冲击载荷及安全性较高的场合, 如车轮、车门、座椅等。但这些合金的长期工作温

度一般不能超过120℃。最近有报道称^[11], 在AM50中加入1.7%的Ca后, 合金中形成了热稳定的三元金属间化合物, 新合金在150℃、100MPa下的最小蠕变速率比AM50低3个数量级。

1.3 Mg-Al-Si系

Mg-Al-Si(AS)系合金是德国大众汽车公司开发的压铸镁合金。在汽车工业中, 传统的高温合金主要是AS系列, 由于Al含量的减少和Si元素的加入, 减少了Mg₁₇Al₁₂相, 得到了硬度和熔点都很高的Mg₂Si相, 从而提高了合金的高温强度。175℃时, AS41合金的抗蠕变性能明显优于AZ91和AM60合金。但是, AS系镁合金由于在凝固过程中会形成粗大的汉字状Mg₂Si相, 损害了合金的铸造性能和力学性能。研究发现, 微量Ca的添加能够改善汉字状Mg₂Si相的形状, 细化Mg₂Si颗粒, 提高AS系列镁合金的组织 and 性能^[4]。为了提高AS21合金的耐蚀性能, 最近有研究者在合金中添加0.15%的富铈稀土及0.05%~0.35%的Mn, 构成的新合金AS21X, 其耐蚀性能与AZ91D相当, 而抗蠕变性能及其他力学性能都没有损失^[12], AS21X性能见表1。

1.4 Mg-Al-RE系

在Mg-Al合金中加入稀土可得到高温性能比AS系列更优良的AE系列合金。在1972年, 有研究者发现^[4], 在Mg-Al合金中加入1%混合稀土, 可提高合金的抗蠕变性能, 特别是当Al含量低于4%时, 这种效果更佳。由此开发了一系列Al含量为2%~4%的AE合金(AE41、AE42、AE21)。AE系合金的高温蠕变强度随Al含量的增加而降低。AE系合金仅适于冷却速度快的压铸件生产, 因为较慢的冷却速度将导致粗大的Al₁₂RE化合物形成而降低力学性能。

1.5 Mg-Al-Ca, Mg-Al-Sr等系列^[12]

早在1960年, 人们就发现将Ca加入Mg-Al合金中有利于提高合金的抗蠕变性能。最近几年, 加拿大开发了一种名为AX51(Mg-5%Al-0.8%Ca)的镁合金(见表1), 强化相为Al₂Ca, 其抗蠕变性能和耐蚀性能分别与AE42和AZ91D相当。但这种合金在模铸时容易粘模和热裂。最近有专利^[13]表明: 1) 在Mg-Al-Ca系合金中, 当Ca含量在约1%时, 容易出现冷隔、热裂、粘模等铸造缺陷; 但当Ca含量为约2%时, 这些问题可以大大减少甚

表 1 高温镁合金的性能^[12]

Table 1 Properties of magnesium alloys for elevated temperature applications

Alloy system	Alloy	Tensile property			Total creep extension/ %	Creep strength (175 °C)/ MPa	Strengthening phase	Castability	Remark
		σ_b /MPa	$\sigma_0.2$ /MPa	δ / %					
Mg-Al-RE	AE42 (4Al-2RE)	139(RT)	226(RT)	11(RT)	0.33(3 MPa, 150 °C, 200 h)	50	Al ₄ RE	Good	Expensive not for > 175 °C
		118(121 °C)	177(121 °C)	23(121 °C)	0.11(83 MPa, 150 °C, 200 h)				
Mg-Al-Ca	AX51(5Al-0.8Ca)	128(RT)	192(RT)	7(RT)	0.26(35 MPa, 150 °C, 200 h)	75	Al ₂ Ca	Poor	Die-sticking cracking
		102(150 °C)	161(150 °C)	7(150 °C)	0.05(83 MPa, 150 °C, 100 h)				
	161(RT)	228(RT)	13(RT)	0.06(70 MPa, 175 °C, 100 h)	(Mg, Al) ₂ Ca		Good	Excellent combination of properties Very promising for powertrains	
	133(175 °C)	171(175 °C)	23(175 °C)	0.26(56 MPa, 200 °C, 100 h)					
AX53(5Al-2Ca)	186(RT)	250(RT)	9(RT)	0.07(83 MPa, 150 °C, 100 h)	74	(Mg, Al) ₂ Ca	Good		
	151(175 °C)	196(175 °C)	15(175 °C)	0.09(70 MPa, 175 °C, 100 h)					
AXJ(5Al-3Ca-0.07Sr)		190(RT)	238(RT)	8(RT)	0.05(83 MPa, 150 °C, 100 h)	84	(Mg, Al) ₂ Ca	Good	
		146(175 °C)	196(175 °C)	15(175 °C)	0.06(70 MPa, 175 °C, 100 h)				
Mg-Zr-Al-Ca	ZAX85 06 (8Zr-5Al-0.6Ca)	146(RT)	219(RT)	5(RT)	0.26(35 MPa, 150 °C, 200 h)	74	Low eutectic Mg-Al-Zr-Ca phase	Fair	Not suitable at > 175 °C
		117(150 °C)	159(150 °C)	11(150 °C)	0.03(35 MPa, 150 °C, 200 h)				
Mg-Al-Ca-RE	ACM522 (5Al-2Ca-2RE)	158(RT)	200(RT)	4(RT)	0.09(35 MPa, 175 °C, 200 h)	74	Al-Ce Mg-Al-Ca	Fair	Expensive
		138(150 °C)	175(150 °C)	7(150 °C)	0.03(50 MPa, 150 °C, 200 h)				
Mg-Al-Ca-RE	MRI 153 (Al-Ca-RE)	165(RT)	250(RT)	5(RT)	0.15(50 MPa, 150 °C, 100 h)	74	Al ₂ Ca Mg ₁₇ Al ₁₂	Good	Not suitable at > 125 °C
		118(150 °C)	148(175 °C)	15(175 °C)	0.07(50 MPa, 150 °C, 200 h)				
Mg-Al-Sr	AJ52X (5Al-2Sr)	145(RT)	202(RT)	4(RT)	0.03(35 MPa, 150 °C, 200 h)	74	Mg-Al-Sr	Fair	Higher casting temperature required
		108(150 °C)	164(150 °C)	14(150 °C)	0.09(35 MPa, 175 °C, 200 h)				
Mg-Al-Sr	AJ52X (5Al-1Sr)	145(RT)	202(RT)	4(RT)	0.07(35 MPa, 150 °C, 200 h)	74	Mg-Al-Sr	Fair	Higher casting temperature required
		108(150 °C)	164(150 °C)	14(150 °C)	0.05(35 MPa, 175 °C, 200 h)				
Mg-Al-Si	AS21X(5Al-1Si-0.15RE)	120(RT)	235(RT)	12(RT)	0.1(40 MPa, 150 °C, 100 h)	74	Mg ₂ Si Mg-RE-Mn	Good	Not suitable at > 125 °C
		90(150 °C)	125(150 °C)	35(150 °C)	0.3(60 MPa, 175 °C, 100 h)				
Mg-RE-Zn	MEZ(2.5RE-0.35Zn)	97(RT)		3(RT)	0.03(80 MPa, 200 °C, 100 h)	74	Mg ₁₂ RE	Fair	Expensive
		78(150 °C)		8(150 °C)	0.03(80 MPa, 200 °C, 100 h)				
Al	A380	155(RT)	290(RT)	3(RT)	0.18(35 MPa, 150 °C, 200 h)	93	Si Al ₂ Cu	Good	Workhorse alloy in powertrain
		149(150 °C)	255(150 °C)	6(150 °C)	0.15(35 MPa, 175 °C, 200 h)				
		154(175 °C)	248(175 °C)	7(175 °C)	0.08(50 MPa, 200 °C, 200 h)				

至完全避免; 2) 在 Mg-Al-Ca 合金中加入 0.1% 的 Sr, 可以更大提高合金的抗蠕变性能, 且 Sr 的加入还有利于提高合金的耐蚀性能, 使合金耐蚀性能恢复到 AZ91D 的水平。在这些发现的基础上, 开发了一系列 Mg-Al-Ca-Sr 合金(命名为 AXJ 合金), 如表 1 所示。AXJ 合金的拉伸蠕变抗力至少比 AE42

高 40%, 压缩蠕变抗力至少高 25%, 且耐蚀性能和模铸性能和 AZ91D 一样好, 而成本也与 AZ91D 相当。

与 Ca 的作用类似, 在 Mg-Al 合金中加入碱土金属 Sr 以代替 RE, 同样可使合金获得较好的抗蠕变性能。目前已开发了 2 种实验合金: AJ51X(Mg-

5% Al-1.2% Sr) 和 AJ52X (Mg-5% Al-1.8% Sr)。这些合金要求较高的浇铸温度。

为了减少 AE 合金的成本, 可将 Ca 加入合金中, 以部分替代昂贵的稀土元素, 由此开发了一些新型的 Mg-Al-Ca-RE 耐热镁合金, 如最近日本开发的 ACM522 (Mg-5% Al-2% Ca-2% RE-0.3% Mn) 及大众汽车开发的 MRI153。表 1 列举了一些高温镁合金及其性能。

2 Mg-Zn 合金系

在 Mg-Zn 合金中加入稀土, 可改善合金的铸造性能和抗蠕变性能, 据此开发了 ZE41 (Mg-1.75RE-4.5Zr-1.0Zr) 和 ZE33 (Mg-3.5RE-3.0Zr-1.0Zr) 镁合金, ZE41 在 200 °C 仍有高强度, ZE33 的蠕变强度更高, 使用温度可达 250 °C^[14]。

目前国内外对 Mg-Al 系合金研究较多, 而对 Mg-Zn 系合金研究较少。最近, Mg-Zn 系合金的主要研究成果之一是新型 Mg-Zr-Cu 合金的开发^[4, 15]。较典型的合金有 ZC63 (Mg-6Zr-3Cu-0.5Mn) 和 ZC62 (Mg-6Zr-1.5Cu-0.35Mn)。其中, ZC63 具有中等室温强度, 使用温度可到 150 °C; 而 ZC62 的室温和高温性能都优于 AS21。

有研究^[16]表明, 在 Mg-Zr-Al 合金中加入 Ca 或 Sr 有利于提高 Mg-Zn 合金的抗蠕变性能, 且 Ca 比 Sr 更有效。Luo 等^[17]发明了一种新型的 Mg-Zr-Al-Ca 耐热镁合金, 其主要成分为 Mg-(612)% Zr-(2-9)% Al-(0.12-0.0%) Ca。这种合金成本低, 模铸性能及耐蚀性能好, 高温力学性能优良。

3 Mg-RE 合金系

稀土在镁合金中的作用除净化、除气、除杂以外, 还能改善合金的铸造性能、耐蚀性能和焊接性能, 提高合金的高温抗拉强度和抗蠕变能力。在 200 °C 以上温度应用的镁合金主要是 Mg-RE 基合金^[14]。二元镁合金中的稀土元素按其性能不同可分为 2 组: Ce 组 (LaEu) 和 Y 组 (Y 和 GdLu)。这两组元素的区别在于价电子数不同 (Ce 组为 2, Y 组为 3), 这使得它们具有不同的合金化性能。Ce 组元素在镁中的固溶度明显低于 Y 组。Ce 组元素可产生快速的固溶强化, 而 Y 组元素则更适合作时效强化合金^[18]。稀土在镁合金中既可产生固溶强化又可产生沉淀强化。晶内的连续析出的金属间化合物相

与基体共格性好、扩散慢; 晶界上的网状共晶或不同程度的离异共晶及其不连续析出相能有效阻碍晶界的迁移和旋转。图 1 所示为几种常见 Mg-RE 合金的典型力学性能与温度的关系^[19]。

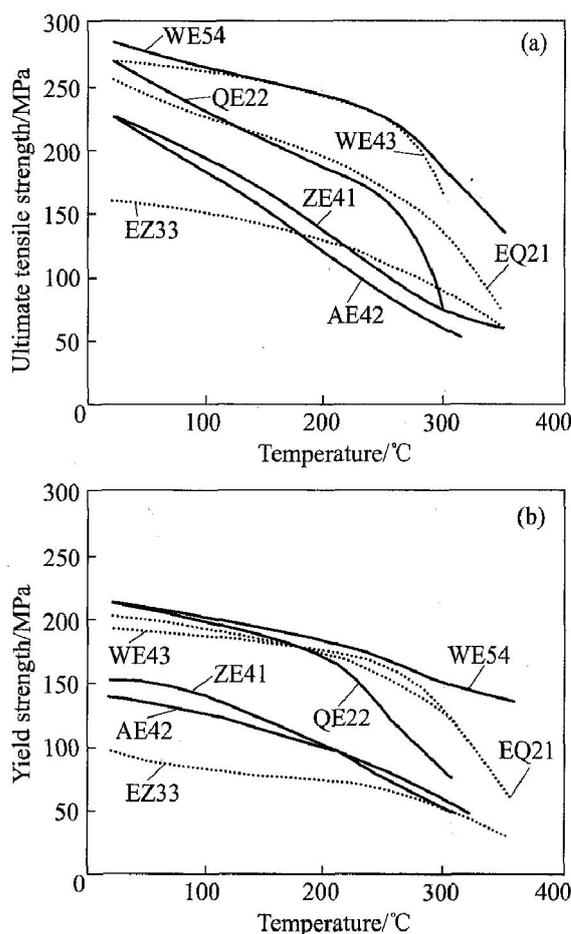


图 1 常见 Mg-RE 合金的典型高温拉伸性能^[19]

Fig. 1 Typical tensile properties of some Mg-RE alloys at elevated temperatures

3.1 Mg-Y 系

Y 在镁中的固溶度高达 12%, 与镁的原子尺寸相差大, 且它的固溶度随温度的降低而逐渐减少, 故 Y 可在镁合金中产生优异的固溶强化和时效强化作用^[4, 20]。在所有的稀土元素中, Y 被认为是提高镁合金高温性能最有效的元素, 由此开发了一系列 Mg-Y-RE 基耐热镁合金。其中 WE54 (Mg-5.1% Y-3.3% RE (Nd)-0.5% Zr) 和 WE43 (Mg-4.0% Y-3.3% RE (Nd)-0.5% Zr) 是目前发展最为成功的镁合金, 它们具有很高的室温和高温强度, 耐热温度可达 300 °C, 且经热处理后, 耐蚀性能优于其他高温镁合金。

最近 Mordike 的研究^[18]还表明, 在 Mg-Y 合金中加入 Sc 和 Mn 的 Mg-4Y-1Sc-1Mn 合金, 其抗蠕变性能还远优于 WE43 (T6) 合金。另外, 在 Mg-Y 合金

中加入少量 Zn, 也可大大提高合金的抗蠕变性能^[20-22]。为了减少昂贵 Y 元素的加入而又不牺牲 Mg-Y 合金的强度, 加入 Zn 是一种有效的方法。

3.2 Mg-Sc 系

Sc 是提高镁合金高温性能(300 °C 以上)的一种很有潜力的合金元素。它具有很多优点: 它的熔点(1541 °C)高, 在镁中扩散慢, 提高了镁的固溶点; 它的密度(3 g/cm³)比其他稀土元素更低; 与其他添加元素如 Al、Y、Nd、Ce、Mn 等合金化后, 可以提高镁合金的室温和高温强度^[18, 23]。

虽单纯的 Mg-Sc 二元合金难以实现高温强度的大幅提高, 但在 Mg-Sc 合金中加入 Mn、Ce 所构成的 Mg-Sc-Mn 和 Mg-Sc-Ce-Mn 合金中, 可形成热稳定的 Mn₂Sc、Mg₁₂Ce 粒子。Mg-Sc-Mn 和 Mg-Sc-Ce-Mn 合金耐热性能比 WE 系合金更好, 如在 350 °C、30 MPa 下, Mg-6Sc-1Mn(T5) 合金的最小蠕变速率比 WE43(T6) 低 2 个数量级, 含 Ce 的 Mg-6Sc-4Ce-1Mn(T5) 合金的抗蠕变性能则更好^[18]。

3.3 Mg-Gd、Mg-Dy、Mg-Sm 系

Mg-Gd 合金在室温和高温下都具有很高的强度。Drits 等^[24]开发的 Mg-9.3% Gd-4.8% Y-0.6% Mn 合金, 室温抗拉强度高达 450 MPa, 在 350 °C 高温时, 抗拉强度还有 160 MPa。这种合金可用作在室温和高温(至 350 °C)下工作的结构材料, 不过这种合金稀土含量大, 成本较高。最近, Mordike 在 Mg-Gd 合金中加入少量 Sc、Mn, 得到的 Mg-5% Gd-1% Mn-0.3% Sc 合金在 300 °C、40 MPa 下的最小蠕变速率比 WE54 低 1 个数量级^[18]。另有研究发现^[25], 含重稀土元素 Gd 或 Dy 的 Mg-6% Gd(Dy)-3% Nd-Zr 合金, 其耐热性能也优于 WE54 合金。

Mg-Sm 合金是一种令人感兴趣的合金。Sm 在镁中的最大固溶度为 5.7% (摩尔分数), 因此可产生良好的固溶强化和时效强化作用。而重稀土元素从钆(Gd)到镱(Yb)需要 10% (摩尔分数) 以上才能达到同样硬化效果。二元 Mg-6% Sm 合金在 T6 状态的抗拉强度与 WE43 相当^[14]。

4 其他镁合金系

4.1 Mg-Th 系

Mg-Th 系合金曾经是成功的商用耐热镁合金, 耐热温度高达 350 °C, 这主要是由于存在热稳定的 Mg₂₃Th₆ 平衡相^[18]。含 Th 镁合金不存在热裂和显

微空洞的问题^[26]。典型的 Mg-Th 系合金有 HK31 (Mg-3.3% Th-0.7% Zr) 和 HZ32 (Mg-3.3% Th-2.1% Zr-0.7% Zr)。这 2 种合金铸造性能良好, 可以焊接, 曾用在导弹和飞机上, 服役温度高达 345370 °C^[4]。由于 Th 的放射性, Mg-Th 系合金现在很少用。

4.2 Mg-Ag 系

Ag 可以提高 Mg-RE-Zr 系合金的抗拉强度, 且用富 Nd 稀土代替普通的富 Ce 稀土后, 还可进一步提高 Mg-RE-Zr 合金的拉伸性能, 由此开发了可铸可焊的 QE22(Mg-2.5% Ag-2% RE-0.7% Zr) 合金^[27]。这种合金曾用于制造直升机的着陆轮、齿轮箱壳体、叶轮盖等^[15]。

5 镁基复合材料

金属基复合材料(MMC)一般由轻金属基体和强化颗粒或纤维组成, 它具有优异的性能: 高温蠕变稳定性好, 热疲劳抗力高, 热扩散系数小; 表观弹性极限、刚度、抗拉强度和疲劳强度高; 材料阻尼性能好; 耐磨性能好^[28]。

镁基复合材料是新开发的产品。将非金属纤维或颗粒加入镁合金中, 可明显提高镁合金耐热性能。很多人都研究了 AZ91 基复合材料的高温力学性能。将 Al₂O₃ 短纤维、SiC 颗粒加入 AZ91 基体中, 其抗蠕变性能都比没有强化的基体合金好^[29-32], 如 (AZ91+ 20% Al₂O₃(体积分数)短纤维) 复合材料, 在 150 和 200 °C、50150 MPa 时的最小蠕变速率比 AZ91 合金低 23 个数量级^[30]。复合材料的蠕变强化主要是因为施加在基体上的外部载荷转移到了增强体上^[29, 30]。

在 AE42 基体中加入 30% SiC (体积分数) 晶须^[33], 其室温和高温的抗拉强度都明显优于基体合金; 在 300 °C 高温时, AE42+ 30% SiC 的抗拉强度为 110 MPa, 是基体合金 AE42 的 7 倍。

对镁基复合材料来说, 基体和增强体的选择是极其重要的。常用的增强体有 SiC 晶须, C、Ti、B、Al₂O₃ 纤维以及 B₄C、SiC、Al₂O₃ 颗粒等, 而 SiC 和 B₄C 晶须或颗粒被认为是镁基复合材料较合适的增强体^[34]。

尽管镁基复合材料在保持低密度的同时, 也可获得高的比强度和优异的抗蠕变性能, 但有关其抗蠕变性能的文献却非常有限^[35]。从目前的研究情

况看, 对 AZ61、AZ91、AZ91D 基体研究得较多, 选择的增强体也一般为 SiC^[36]。由于镁基复合材料具有优良的高温性能, 因此, 其开发是当前一个大的研究领域。

6 快速凝固镁合金

快速凝固是制备高性能材料的一种先进技术。采用该技术可以扩大固溶极限、形成新型非平衡晶体或准晶相、生成金属玻璃等。与常规铸锭材料相比, 快速凝固材料的成分偏析程度大幅度降低, 金属晶粒充分细化^[14]。快速凝固镁合金的研究始于 20 世纪 50 年代^[37], 可制造更耐热、更耐蚀、更高强度的材料, 从而使镁合金的研究开发进入一个崭新的领域。

Sanchez 等^[38]系统地研究了快速凝固 AZ91、AZ151、ACa54、ZE41、WE43、WE54 合金的室温和高温力学性能。这 6 种合金都用熔融压铸法制成薄带, 再将薄带挤压成圆形试棒。在室温下, 6 种合金的屈服强度都很高, 而在高于室温时, AZ91、AZ151、ZE41 和 ACa54 合金屈服强度都随着温度的升高而快速降低, 不过在整个温度范围, ACa54 的屈服应力都比其他种合金高。而 WE54 和 WE43 直到 150 °C 时, 屈服强度仍保持了很高的水平 ($\sigma_{0.2} > 350$ MPa)。由此可见, 在中温范围(100-150 °C)、Ca、Y 和稀土的加入, 可提高快速凝固镁合金的耐热性能, 这和常规铸态合金中的效果一样, 研究结果见表 2。

最近几年, 日本很多学者对快速凝固 Mg-Y-Zn 合金进行了研究^[39-44], 在各种不同成分的 Mg-X₁-X₂ (X= Li, Al, Zn, Ca, Sn, Y) 合金中^[41], 发现 Mg-Al-Ca 和 Mg-Zr-Y 是最有前途的快速凝固粉末冶金(RS P/M)合金, 其中 Mg₈₅Al₁₀Ca₅、Mg₉₇Zn₁Y₂、Mg₉₆Zn₁Y₃ (摩尔分数, %) RS P/M 镁合金具有高的拉伸屈服强度和高温强度及高应变速率超塑性, 如 Mg₉₇Zn₁Y₂ RS P/M 合金在 175 °C 时, 拉伸屈服强度超过 500 MPa, 在 200 °C 以下, 它的高温强度是常用镁合金的 23 倍。在高分辨率透射电镜下观察发现, 在密排六方结构的镁晶粒里面, 有 ABBCBC 型六层原子密堆结构相。这种 6H 结构具有高的热稳定性, 它提高了 Mg₉₇Zn₁Y₂ RS P/M 合金的强度^[44]。

另外, 快速凝固 Mg-Ag-Ca 和 Mg-Al-Zr-Nd

表 2 快速凝固镁合金拉伸性能(挤压试棒)^[38]

Table 2 Tensile properties of RS alloys(as-extruded bars)

Alloy	Temperature/ °C	$\sigma_{0.2}$ / MPa	σ_b / MPa	Elongation/ %
AZ91	25	322	399	12.0
	150	54	62	235.0
AZ151	25	387	395	0.3
	150	78	100	170.0
ACa54	25	470	493	7.2
	100	340	362	18.0
	150	223	237	45.0
ZE41	200	130	138	56.0
	25	405	421	18.0
	100	276	306	18.0
	150	182	206	55.0
WE43	200	60	69	220.0
	25	447	447	4.4
	100	406	406	5.0
	150	400	400	3.9
WE54	200	258	275	34.0
	25	510	510	2.7
	150	440	444	6.0
	200	207	258	> 85.0

合金也有好的高温性能。在 200 °C 时, 快速凝固 Mg-8% Ag-5% Ca 合金的拉伸屈服强度为 334 MPa^[45]。在快速凝固 Mg-Al-Zr-Nd 合金中, 形成了细小的 Al₂Nd 粒子, 它提高了合金的室温和高温(直到 350 °C)力学性能^[46]。

快速凝固镁合金虽然具有很多优点, 但对其研究较少^[47]。开发高性能的快速凝固镁合金具有很大的发展空间。目前快速凝固镁合金的研究已朝着在提高强度的同时, 提高韧性、耐蚀性及热稳定性的方向发展。

7 结语

镁具有丰富的资源, 我国丰富的镁矿、稀土资源为发展耐热镁合金提供了原料基础, 耐热镁合金的研究和开发符合汽车、航天航空等工业的发展要求。镁合金的研究也引起了我国的高度重视, 已列入“十五”规划的重大专项攻关课题, 高温镁合金也是“十一·五”规划中材料研究的重点。对耐热合金来说, 研究耐热相及结构对提高合金的高温强度和热稳定性是非常重要的。本文作者认为今后耐热镁合金的研究重点应放在以下三个方面:

- 1) 研发含稀土的耐热镁合金。我国稀土储量

占世界 80% 以上, 开发稀土镁合金在我国有独特的优势。稀土镁合金耐热温度高, 开发比 WE54 合金耐热强度更高、热稳定性更好的合金, 可提高镁合金在航天航空等应用领域的竞争力。

2) 研发新型廉价耐热镁合金。加入 Ca、Sr、Si、Sn、Sb、Bi 等元素, 开发耐热性能优于 AE42, 且耐腐蚀性能及铸造性能接近 AZ91 的镁合金, 扩大镁合金在汽车等工业上的应用。

3) 研发镁基复合材料。镁基复合材料有优良的高温性能, 开发的关键是基体和增强体的选择及制取工艺的研究。

REFERENCES

- [1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties application potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302: 37-45.
- [2] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 222.
LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiaolin. Theory Basis and Application of Magnesium Matrix Light Alloy[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002. 222.
- [3] Regev M, Botstein O, Bamberger M, et al. Continuous versus interrupted creep in AZ91D magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302: 51-55.
- [4] Luo A, Pekguleryuz M O. Review cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5259-5271.
- [5] 闵学刚, 孙扬善, 袁广银, 等. Bi, Sb, Ca 和 Si 对 AZ91 合金的组织 and 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 166-171.
MIN Xuegang, SUN Yangshan, YUAN Guangyin, et al. Effects of Bi, Sb, Ca and Si on the microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 166-171.
- [6] 袁广银, 刘满平, 朱燕萍, 等. Te 对 AZ91 铸造镁合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 76-79.
YUAN Guangyin, LIU Manping, ZHU Yanping, et al. Effects of Te on microstructure and mechanical properties of AZ91 cast magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 76-79.
- [7] YUAN Guangyin, SUN Yangshan, DING Weirjiang. Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 308: 38-44.
- [8] Li Yizhen, WANG Qirong, ZENG Xiaolin, et al. Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 278: 66-76.
- [9] Yuan G Y, Liu Z L, Wang Q D, et al. Microstructure refinement of Mg-Al-Zr-Si alloys[J]. Materials Letters, 2002, 56: 53-58.
- [10] Anyanwu I A, Gokan Y, Nozawa S, et al. Heat resistant magnesium alloys for automotive powertrain applications[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419-422: 445-450.
- [11] Terada Y, Ishimatsu N, Sota R, et al. Creep characteristics of Ca added die cast AM50 magnesium[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419-422: 459-464.
- [12] Luo A A. Recent magnesium alloy development for automotive powertrain application[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419-422: 57-66.
- [13] Powell B R, Rezhets V, Luo A A, et al. Creep resistant Magnesium Alloy Die Casting [P]. United States Patent 6264763, 2001-07-24.
- [14] Cahn R W, 丁道云. 非铁合金的结构和性能[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 129-176.
Cahn R W, DING Daoyun. Structure and Properties of Nonferrous Alloys[M]. Beijing: Science Press, 1999. 129-176.
- [15] Polmear I J. Magnesium alloys and applications[J]. Mater Sci Tech, 1994, 10(1): 1-16.
- [16] ZHANG Zhan, Couture A, Luo A. An investigation of the properties of Mg-Zr-Al alloys[J]. Scripta Mater, 1998, 39(1): 45-53.
- [17] Luo A, Shinoda T. Magnesium Alloy Having Superior Elevated temperature Properties and Die Castability[P]. United States Patent 5885697, 1999-01-05.
- [18] Mordike B L. Creep resistant magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 224: 103-112.
- [19] Kojima Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloy[J]. Mater Sci Forum, 2000, 350-351: 3-12.
- [20] Suzuki M, Kimura T, Koike J, et al. Effects of zinc on creep behavior and deformation substructures of Mg-Y alloy[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419-422: 473-478.
- [21] Suzuki M, Kimura T, Koike J, et al. Strengthening effect of Zn in heat resistant Mg-Y-Zn solid solution alloys[J]. Scripta Mater, 2003, 48: 997-1002.
- [22] Suzuki M, Kimura T, Koike J, et al. Creep behavior and deformation substructures of Mg-Y alloy containing dilute content of zinc[J]. Mater Sci Forum, 2003, 426-432: 593-598.
- [23] von Buch F, Lietzau J, Mordike B L, et al. Development of Mg-Sc-Mn alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 263: 1-7.
- [24] Drits M E, Sviderkaya Z A, Rokhlin L L, et al. Effect of alloying on properties of Mg-Gd alloys[J]. Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1979(11): 62-64.

- [25] Yuuji N, Takuhiro N, Masao K. Phase diagrams of magnesium rich portion, aging characteristics and tensile properties of Mg-heavy rare earth metal(Gd, Dy)-Nd alloys[J]. Japan Ins of Light Metals, 1995, 45(2): 276 - 281.
- [26] Roberts C S. Magnesium and Its Alloys[M]. Palo Alto California: Fairchild Semiconductor Corporation, 1960. 140.
- [27] Emley E F. Principles of Magnesium Technology[M]. New York: Pergamon Press, 1966. 295.
- [28] Weinert K, Lange M. Machining of fibre reinforced magnesium[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419 - 422: 823 - 828.
- [29] Sklenička V, Svoboda M, Pahutová M, et al. Microstructural processes in creep of an AZ91 magnesium based composite and its matrix alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319 - 321: 741 - 745.
- [30] Svoboda M, Pahutová M, Kuchařová K, et al. The role of matrix microstructure in the creep behaviour of discontinuous fiber reinforced AZ91 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 324: 151 - 156.
- [31] Saravanan R A, Surappa M K. Fabrication and characterization of pure magnesium 30% SiC_p particle composite[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 276: 108 - 116.
- [32] Ferkel H, Mordike B L. Magnesium strengthened by SiC nanoparticles[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 298: 193 - 199.
- [33] CHANG Si yang, Tezuka H, Kamio A. Mechanical properties and fracture process of SiC_w/Mg composites produced by squeeze casting and extrusion[J]. Mater Trans, 1997, 38: 18 - 27.
- [34] 李荣华, 黄继华, 殷 声. 镁基复合材料研究现状与展望[J]. 材料导报, 2002, 16(8): 17 - 19.
LI Rong hua, HUANG Ji hua, YAN Sheng. Status quo and development of study on magnesium matrix composite[J]. Materials Review, 2002, 16(8): 17 - 19.
- [35] Chmelík F, Lukáč P, Janěček M, et al. An evaluation of the creep characteristics of an AZ91 magnesium alloy composite using acoustic emission[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 338: 1 - 7.
- [36] Gupta M, Lu L, Lai M O, et al. Microstructure and mechanical properties of elemental and reinforced magnesium synthesized using a fluxless liquid phase process[J]. Mater Res Bulletin, 1999, 34(8): 1201 - 1214.
- [37] Jone H, Joshi A. The current status of rapid solidification of magnesium base and titanium base alloys[J]. Int J of Power Metallurgy, 1987, 23(1): 13 - 24.
- [38] Sanchez C, Nussbaum G, Azavant P, et al. Elevated temperature behaviour of rapidly solidified magnesium alloys containing rare earths[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 221: 48 - 57.
- [39] Akihisa I, Yoshihito K, Mitsuhide M, et al. Novel hexagonal structure and ultrahigh strength of magnesium solid solution in the Mg-Zr-Y system[J]. J Mater Res, 2001, 16(7): 1894 - 1900.
- [40] Akihisa I, Yoshihito K, Mitsuhide M, et al. High strength nanocrystalline Mg based alloys [J]. Mater Sci Forum, 2002, 386 - 388: 509 - 518.
- [41] Yoshihito K, Akihisa I. Development of high strength magnesium alloys by rapid solidification[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419 - 422: 709 - 714.
- [42] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. Mater Trans, 2001, 42(7): 1172 - 1176.
- [43] Sugamata M, Hanawa S, Kaneko J. Structures and mechanical properties of rapidly solidified Mg-Y based alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 226 - 228: 861 - 866.
- [44] Takaomi I, Tomoiro S, Yoshihito K, et al. Microstructure of high strength Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys prepared by extrusion of gas atomized powder[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419 - 422: 721 - 726.
- [45] Kazuaki H, Makoto S, Junichi K, et al. Structures and mechanical properties of rapidly solidified Mg-Ag based alloys [J]. J Japan Inst of Light Metals, 2002, 52(6): 276 - 281.
- [46] Hyuk K S, Hyang K D, Nack J K. Structure and properties of rapidly solidified Mg-Al-Zr-Nd alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 226 - 228: 1030 - 1034.
- [47] Hajime I, Takasuke M, Akihisa T, et al. Microstructure and strength of rapidly solidified magnesium alloys [J]. Mater Sci Eng A, 1994, 179 - 180: 712 - 716.

(编辑 陈爱华)