

变形镁合金的研究、开发及应用^①

余 琨, 黎文献, 王日初, 马正青
(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 综述了国内外主要的变形镁合金材料的基本特性、力学性能和应用领域, 介绍了目前变形镁合金材料的研究现状和进展, 以及制备高性能变形镁合金材料的新工艺, 探讨了镁合金的合金化原理和主要合金元素在变形镁合金中的作用, 重点阐述了稀土元素对变形镁合金性能的影响及稀土镁合金的研究与进展。塑性变形与热处理工艺相结合, 可获得高强度和优良延展性、更多样化性能的镁合金结构材料。变形镁合金将成为 21 世纪重要的商用轻质结构材料。

关键词: 镁合金; 塑性变形; 稀土

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

金属镁及其合金是迄今在工程中的应用的最轻的结构材料^[1]。在元素周期表中, 镁的原子序数为 12, 属 IIA 族碱土金属。纯镁的密度为 $1.736 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 普通镁合金的密度为 $(1.3 \sim 1.9) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ^[2, 3], 最轻的镁合金 (Mg-Li 合金) 的密度仅为 $0.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 可漂浮于水上^[3, 4]。常规镁合金比铝合金轻 30%~50%, 比钢铁轻 70% 以上, 应用在工程中可大大减轻结构件质量。同时, 镁合金具有高的比强度和比刚度, 尺寸稳定性高, 阻尼减震性能好, 机械加工方便, 尤其易于回收利用, 具有环保特性。图 1 对比了几种典型金属结构材料与非金属材料的比强度和比刚度。可见镁合金具有优良的力学性能, 特别适用于轻质结构件。镁的这些优点使其被誉为“21 世纪绿色工程金属结构材料”^[5~7], 并将成为 21 世纪重要的商用轻质结构材料。

1 镁及变形镁合金的开发与应用

镁可以应用的领域十分广泛(如图 2 所示)^[3], 但目前其主要的应用方式是作为铝合金的添加剂, 因此镁合金的开发和应用还具有很大的发展潜力。以前镁合金的应用远不及其它金属材料那样被重视, 正如著名材料专家 Cahn^[8]所指出的, “在材料领域中还没有任何材料象镁那样存在潜力与现实如此大的颠倒”。目前, 世界发达国家已着手镁合金材料的大力开发与研究, 镁及镁合金被应用在航天

航空、国防军工、交通运输、电子器件壳体、体育器材和办公用品等领域, 加速开发镁的应用已经成为必然趋势^[9]。

根据加工方式的不同, 镁合金材料主要分为铸造镁合金与变形镁合金两大类^[10]。前者主要通过铸造获得镁合金产品。传统的铸造工艺比较成熟, 近年来, 铸造领域中一些新的生产工艺和技术, 如压力铸造 (Die casting) 技术^[10~14], 半固态成型 (Semi-solid forming) 技术^[15~19] 以及 ThixomoldingTM 专利技术^[10, 20], 都被用来开发新型镁合金材料, 并取得了很大的进展。与这些工艺生产的铸态材料相比, 变形镁合金材料更具发展前途与潜力, 通过变形可以生产尺寸多样的板、棒、管、型材及锻件产品, 并且可以通过材料组织的控制和热处理工艺的应用, 获得比铸造镁合金材料更高的强度, 更好的延展性, 更多样化的力学性能, 从而满足更多结构件的需要。因此, 研究与开发新型变形镁合金, 开发变形镁合金生产新工艺, 生产高质量的变形镁合金产品, 是国际镁协会 (International Magnesium Association—IMA) 在 2000 年提出的发展镁合金材料的最重要、最具挑战性且最长远的目标和计划^[8, 21]。图 3 对比了变形镁合金与普通铸造、压铸镁合金的典型力学性能。可见变形镁合金具有更大的优势^[22]。

西方发达国家十分重视变形镁合金的研究与开发, 变形镁合金材料已开始向系列化发展, 产品应

① 收稿日期: 2002-07-09 修订日期: 2002-09-10

作者简介: 余 琨(1974-), 男, 博士

通讯联系人: 余 琨, 博士, 电话: +86-731-8830261

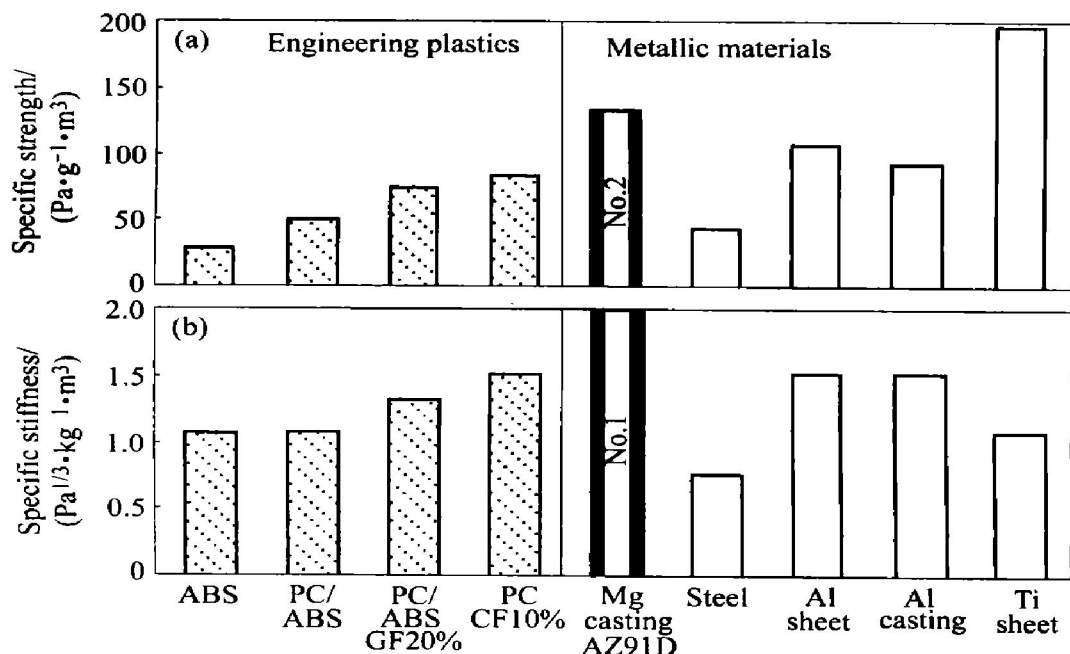


图 1 几种典型结构材料的比强度和比刚度

Fig. 1 Specific strength (a) and specific stiffness (b) of various structural materials

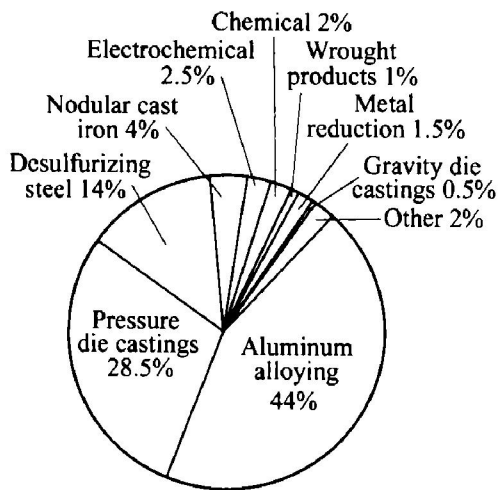


图 2 金属镁的主要应用领域(1997 年)

Fig. 2 Consumption of magnesium in 1997

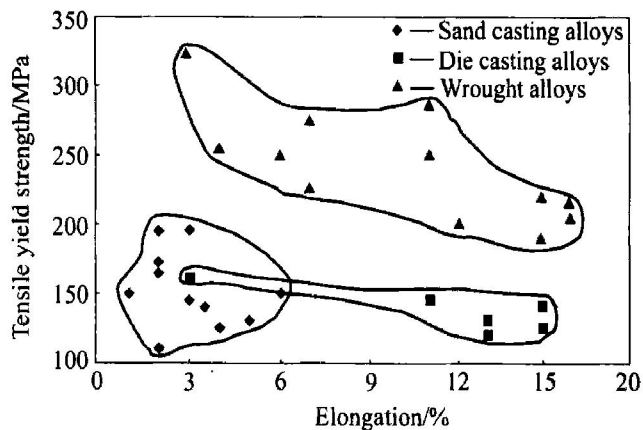


图 3 变形镁合金与砂铸、压铸镁合金性能

Fig. 3 Tensile properties of magnesium alloys produced through different methods

应用领域不断扩展。其中美国的变形镁合金材料体系较为完备,合金系列有 Mg-Al、Mg-Zn、Mg-RE、Mg-Li、Mg-Th 等,可以加工成板、棒、型材和锻件,并且开发出了快速凝固高性能变形镁合金、非晶态镁合金及镁基复合材料等^[3, 9, 10]。美国与世界上最大的镁生产企业——挪威 Novsk Hydro 公司签定了长期合作关系,以保证在 21 世纪前期镁原料和镁产品的充足稳定的供应^[23]。日本在 1999 年由教育部、科技部、体育部和文化部共同组织实施了“Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloy”计划^[8, 24],着重研究镁的新合金、新工艺,开发超高强变形镁合金材料和可冷压加工的镁合金板材。

英国开发出 Mg-Al-B 挤压镁合金用于 Magnox 核反应堆燃料罐^[25]。以色列最近也研制出用在航天飞行器上、兼具优良力学性能和耐蚀性能的变形镁合金^[26]。

我国变形镁合金材料的研制与开发仍处于起步阶段,缺少高性能镁合金板、棒和型材,国防军工、航天航空用高性能镁合金材料仍依靠进口,民用产品尚未进行大力开发,因此,研究和开发性能优良、规格多样的变形镁合金材料显得十分重要。

2 镁及镁合金塑性变形的结构特性

纯镁的基本性质见表 1。

纯镁的晶体结构为密排六方(HCP)(如图 4 所示)^[3], $a = 0.320\ 9\ \text{nm}$, $c = 0.521\ 1\ \text{nm}$, $c/a = 1.623\ 6$, 与理论值 1.633 十分接近。由于晶体发生塑性变形时滑移面总是原子排列的最密面, 而滑移方向总是原子排列的最密方向, 因此多晶密排六方结构的镁, 其塑性变形在低于 498 K 时仅限于基面 $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 滑移及锥面 $\{10\bar{1}2\}$ $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 孪生^[3, 10]。与其它常用金属相比, 如铝(FCC 结构)、铁(BCC 结构)、铜(FCC 结构), 镁的滑移系少是造成其塑性变形能力差的主要原因。在较高温度下, 由于晶体中 $\{10\bar{1}1\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 滑移可以出现, 从而使镁在高温下的塑性增加。此外, 由于密排六方晶体各晶面原子密排程度常随轴比 (c/a) 值变化而改变, 因此在镁中加入锂(Li)、铟(In)和银(Ag)等元素可以使轴比降低, 如镁中加入 8% Li(摩尔分数), 轴比下降到 1.618, 从而激活棱柱滑移系 $\{10\bar{1}0\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 使镁合金在较低温度下也具有较好的延展性^[27]。

值得注意的是晶粒细化改善镁合金屈服强度与

延展性的巨大作用与潜力。晶粒细化是改善多晶镁变形结构特征、提高镁合金性能的重要途径之一。根据 Hall-Petch 公式^[28]:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{1/2}$$

(1)

式中 σ 为多晶体屈服强度, σ_0 为单晶体强度, K 为常数, d 为晶粒尺寸。比较镁与铝在式(1)作用下的规律(如图 5 所示)^[9, 29], 可见晶粒细化对镁力学性能的提高, 其潜力远远大于铝合金。在铝合金中, 晶粒细化已成为其生产中不可缺少的重要技术措施, 但该技术在镁合金生产中却未引起足够的重视。

晶粒细化到一定程度可以保证多晶镁合金具备充分的延性转变能力。纯镁的晶粒尺寸细化到 8 μm 以下时, 其脆塑性转变温度可降至室温(如图 6 所示)^[30], 若采用适当合金化及快速凝固工艺将晶粒细化到 1 μm 时, 甚至在室温下镁合金亦具有超塑性, 其延伸率超过可达 1 000%^[31]。因此通过镁合金晶粒细化, 可以调整材料的组织和性能, 获得变形性能优良的材料。

表 1 纯镁的基本性质^[2, 9]

Table 1 Some basic properties of unalloyed magnesium

Atomic number	Relative atomic mass	Crystal structure(298 K)	Electrical resistivity (293 K) / ($\Omega \cdot \text{m}$)	Thermal conductivity / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	
				300 K	800 K
12	24.305 0	Hexagonal	4.46×10^{-8}	156	146
Melting point / K	Boiling point / K	Density(298 K) / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Elastic modulus(298 K) / GPa	Thermal expansion coefficient / 10^{-6}K^{-1}	
				298 K	845 K
923.0 $\pm$ 0.5	1363	1736	45	25.0	30.0

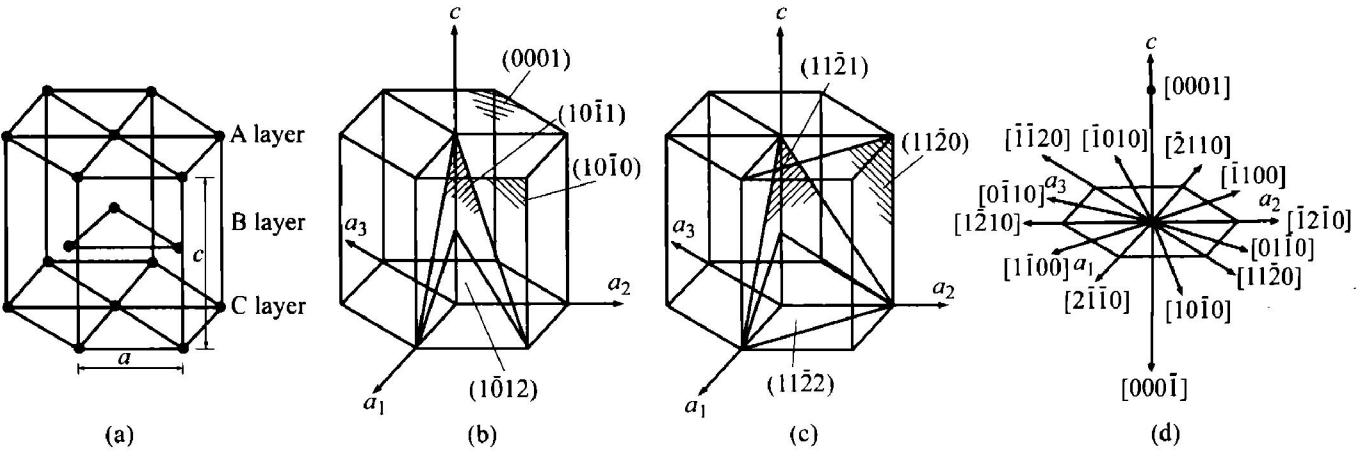


图 4 金属镁的晶体结构

Fig. 4 Unit cell crystal of magnesium

(a) —Atomic positions; (b) —Basal plane, a face plane and principal planes of $[1210]$ zone
(c) —Principal planes of $[1100]$ zone; (d) —Principal directions

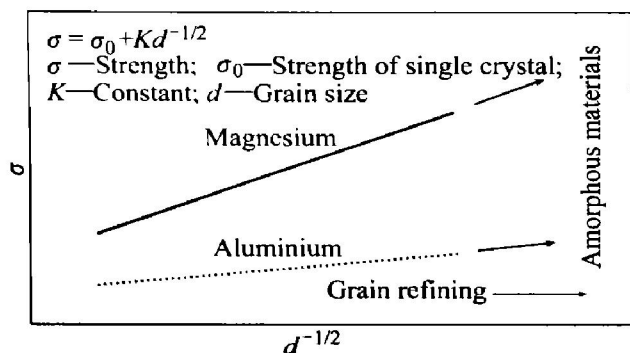


图 5 晶粒尺寸对镁合金和铝合金强度的影响

Fig. 5 Effect of grain size on strength of magnesium and aluminum alloy

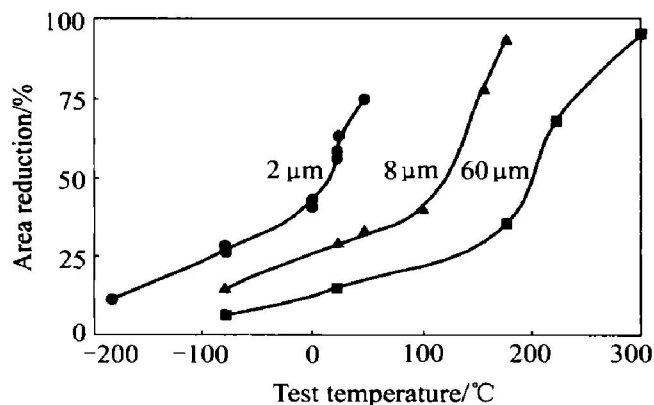


图 6 晶粒尺寸对镁的塑性的影响

Fig. 6 Effect of grain size on ductility of magnesium

3 变形镁合金材料的研究进展

尽管镁的结构特征使镁合金变形材料的制备具有很大的困难,但变形镁合金优异的性能以及在不同领域的特殊用途使其成为镁合金材料研究与开发领域中不可缺少的一个重要组成部分,并具有先进性与挑战性。根据 IMA 提出的镁工业发展战略图(如图 7 所示)^[22],与目前较成熟的生产技术(如常规合金的传统铸造工艺)以及一些正在发展的技术(如提高镁合金抗蠕变性能技术^[32]、先进的薄壁铸造技术和触变铸造技术^[33])相比,镁合金的挤压与轧制等塑性变形技术更具挑战性。

变形镁合金材料的生产主要通过挤压、轧制和锻造等工艺手段实现,由于镁在加工过程中对设备能力、生产条件的要求基本与变形铝合金相同,因此变形镁合金的生产完全可以采用变形铝合金的压力加工设备。变形镁合金产品生产中值得注意的两

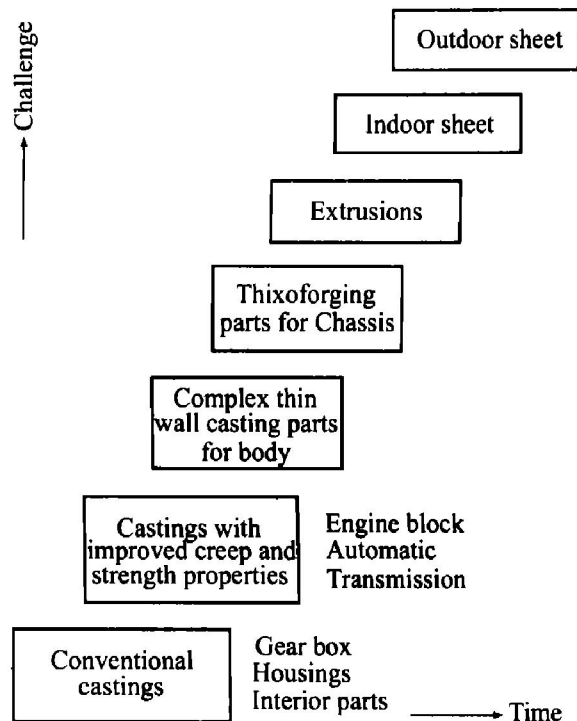


图 7 镁工业发展战略示意图

Fig. 7 Strategy of magnesium technology development

个问题是^[10]: 1) 变形时镁的弹性模量择优取向不敏感,因此不同变形方向上(如轧制板材的平行轧向与垂直轧向),弹性模量的变化不明显; 2) 变形镁合金压缩屈服强度低于其拉伸屈服强度, $\sigma_c/\sigma_t \approx 0.5 \sim 0.7$,因此在涉及到如弯曲等不均匀塑性变形时需特别注意。

3.1 常规变形镁合金材料的研究进展

典型变形镁合金产品的成分和力学性能等基本特性^[3]见表 2。

在变形镁合金中,常用的合金系是 Mg-Al 系与 Mg-Zr-Zr 系。Mg-Al 系变形合金一般属于中等强度、塑性较高的变形材料,铝在镁中的含量为 0~8%,典型合金为 AZ31、AZ61 和 AZ80 合金,由于 Mg-Al 合金具有良好的强度、塑性和耐腐蚀综合性能,而且价格较低,因此是最常用的合金系。Mg-Zr-Zr 系合金一般属于高强度材料,其变形能力不如 Mg-Al 系合金,一般采用挤压工艺生产,典型合金为 ZK60 合金^[3, 10]。

3.2 超轻变形 Mg-Li 合金的研究状况

超轻变形 Mg-Li 系合金的研究和开发具有特殊意义^[34~37]。在镁中加入元素锂(Li),可使镁的性质发生特殊的改变。首先,进一步降低了镁合金的

表 2 常见商用变形镁合金成分及基本性质

Table 2 Nominal composition, typical tensile properties and characteristics of commercial wrought magnesium alloys

Designation	Nominal composition(mass fraction) / %						Condition	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	$\delta\%$	Characteristics
	Al	Zn	Mn	Zr	Th	Li					
M1			1.5				Sheet, Plate-F	70	200	4	Weldable, corrosion resistant, low strength alloy
							Extrusions-F	130	230	4	
							Forging-F	105	200	4	
AZ31	3	1	0.3				Sheet, Plate-O	120	240	11	Medium strength alloy, weldable, good formability
							Sheet, Plate-H24	160	250	6	
							Extrusions-F	130	230	4	
							Forging-F	105	200	4	
AZ61	6.5	1	0.3				Extrusions-F	180	260	7	Weldable, high strength alloy
							Forging-F	160	275	7	
AZ80	8.5	0.5	0.3				Forging-F	200	290	6	High strength alloy
ZM21		2	1				Sheet, Plate-O	120	240	11	Medium strength alloy, good formability, good damping capacity
							Sheet, Plate-H24	165	250	6	
							Extrusions-F	155	235	8	
							Forging-F	125	200	9	
LA141	1.2		0.2			14	Sheet, Plate-T7	95	115	10	Ultra light mass
ZM31		3		0.6			Extrusions-T5	210	295	8	High strength
							Forging-T5	205	290	7	
ZK61		6		0.8			Extrusions-F	210	285	6	High strength
							Extrusions-T5	240	305		
							Forging-T5	160	275	4	
HK31				0.7	3.2		Sheet, Plate-H24	170	230	4	High creep resistance up to 623 K
							Extrusions-T5	180	255	4	
HM21			0.8		2		Forging-T5	175	225	3	High creep resistance up to 623 K
							Sheet, Plate-T8	135	215	6	
							Sheet, Plate-T81	180	255	4	
HZ11		0.6		0.6	0.8		Extrusions-F	120	215	7	High creep resistance up to 623 K, weldable
							Forging-F	130	230	6	

密度, Mg-Li 合金是迄今为止最轻的金属结构材料。日本成功制备出密度小于水的 Mg-Li 合金, 能应用在航天航空器上^[4]; 其次, 锂的加入大大提高了镁合金的塑性, Mg-7.9%Li 共晶合金具有极优的变形性能和超塑性。图 8 所示为 Mg-Li 合金典型拉伸性能^[3]。表 2 中的 LA141 合金(Mg-14%Li-1%Al)就是以 β 体心立方结构为基体, 密度 1.35 g/cm³, 其塑性变形能力强, 已应用于航空领域中。

3.3 快速凝固变形镁合金的研究状况

通过“快速凝固+ 粉末冶金”工艺制备变形镁合金可以使镁合金的性能得到很大程度的改善和提

高。快速凝固工艺开发和商业镁合金生产分为两个发展阶段: 1) 第 1 阶段 1950~ 1960 年, 由 Dow Chemical Co. 采用气体雾化法和旋转冷却盘法进行的研究开发工作; 2) 第 2 阶段 1984 年至今, 由 Allied Signal 公司开发的平面流法(PFC)生产的快速凝固合金材料^[8]。目前, 美、日等国开始重视这方面的工作。

快速凝固工艺可以制备出性能非常优良的变形镁合金。Allied Signal 公司通过平面流法、以实验室及试生产规模制备了 RS Mg-Al-Zn 基 EA55RS 变形镁合金型材, 其代表性能为: 挤压制品拉伸屈服强度 343 MPa, 压缩屈服强度 384 MPa, 极限抗

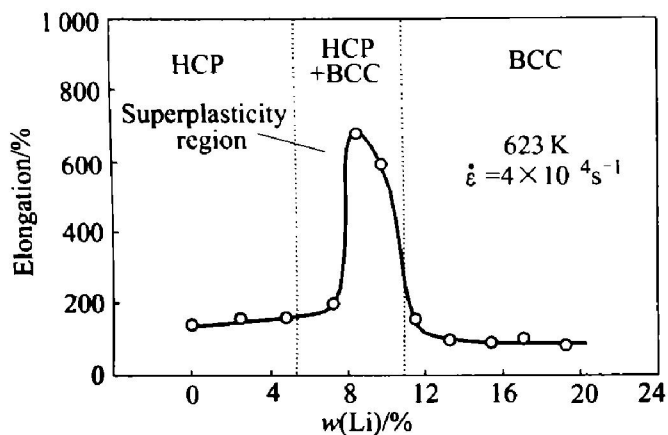


图 8 二元 Mg-Li 合金典型伸长性能
Fig. 8 Typical properties of Mg-Li alloy

拉强度 423 MPa, 伸长率 13%, 腐蚀速率大约 0.25 mm/a。其性能绝对值和相对值均高于许多先进的轻质变形合金材料^[38] (见图 9)。与常规工业镁合金及现有铝合金相比, 快速凝固镁合金材料具有以下特点^[8, 38, 39]:

- 1) 室温比极限抗拉强度超过常规铸造工艺(I/M) 镁合金及最强铝合金的 40% ~ 60%;
- 2) 压缩强度/拉伸强度的比值(σ_c/σ_t) 由 0.7 增加到 1.1 以上, 改变了普通变形镁合金 $\sigma_c < \sigma_t$ 的特性;
- 3) 挤压态制品的伸长率为 5% ~ 15%, 形变热处理后可达 22%, 相应强度值仍高于 I/M 镁合金;
- 4) 快速凝固镁合金的大气腐蚀行为与新型高纯常规镁合金 AZ91E 和 WE43 以及铝合金 2024-T6 相当, 比其它镁合金腐蚀速率小将近 2 个数量级;
- 5) 与其它轻合金相比, 快速凝固镁合金在 373 K 以上的温度具有优良的塑性变形行为和超塑性, 且由于明显的晶粒细化效果, 使其疲劳抗力为 I/M 镁合金的两倍;

6) 快速凝固镁合金与 SiC 等增强相的相容性已得到证实, 因此快速凝固镁合金是复合材料的优秀载体。

目前, 快速凝固镁合金正准备在民用及军用飞机和汽车上使用, 以促进变形镁合金产品的大规模应用, 但其研究和开发仅处于起步阶段, 大量基础性研究工作仍需要展开。

4 变形镁合金的合金设计

金属纯镁很少直接作为结构材料使用, 必须通过添加合金元素, 并进行显微组织和结构设计, 引

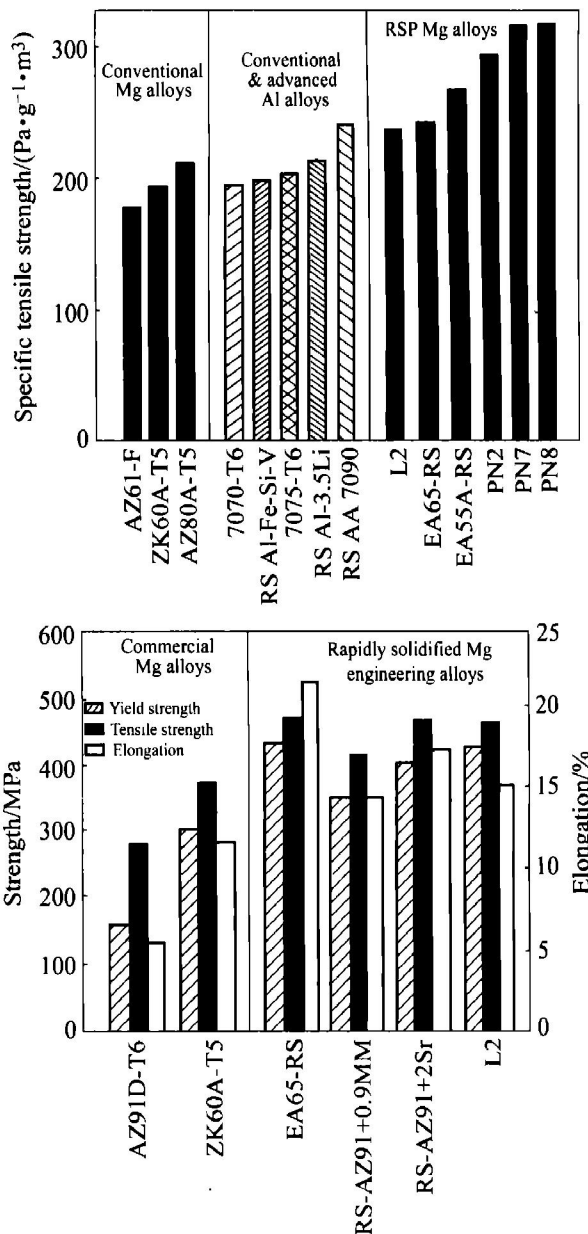


图 9 快速凝固镁合金与其它轻质变形合金性能对比

Fig. 9 Strength of RS magnesium alloy and some light structural alloys

入固溶强化、沉淀强化或弥散强化等机制, 使镁合金的力学性能得到改善与提高, 从而使镁合金可以按需要应用在不同领域。因此, 明确镁合金的合金化原理, 对了解各种合金元素在镁基体中的作用, 指导新合金的设计十分重要。

4.1 合金元素在镁中的溶解度

一种金属材料基体在一定条件下能溶解多少溶质元素, 对该材料的实际应用具有重大意义。在镁合金中, 加入的合金元素原子大多以置换固溶体形式存在^[40]。根据 Hume-Rothery 固溶度准则, 当溶剂原子与溶质原子的半径差超过 15% 时, 原子尺寸因素将不利于形成固溶体, 固溶度将很小。金属镁的

原子半径为 0.160 2 nm, 因此有如图 10 中虚线以内的 26 种元素可以满足该准则, 与镁形成固溶体。当采用快速凝固技术时, 原子间的半径差可增大到 30%, 可以大大丰富镁合金的合金系^[40~44]。

在考虑 Hume-Rothery 准则的同时, 还要考虑化学亲和力因素(两种元素电负性差值大小标志化学亲和力的强弱), 电负性差值 > 0.4 的元素不易形成固溶体, 即 Darker-Gurry 理论。根据该理论作椭圆图(溶剂原子半径 $r(1 \pm 7.5\%)$ 为横轴, 电负性 $X_P \pm 0.4$ 为纵轴), 可得到金属溶质在镁中溶解度图(如图 11 所示)^[41, 42]。对于镁基合金, 按照 Darker-Gurry 理论预测, 密排六方结构的镉与镁生成连续固溶体, 铝、锌和锂等元素均在椭圆之内, 而铁、镍、铜等非溶性元素则在椭圆之外。实际上, Mg-Al、Mg-Zn、Mg-Li 等都是主要的合金系, 可见, 理论预测准确度很好, 置信度高。

应用 Darker-Gurry 椭圆分析镁中合金元素固溶度时, 值得注意的是稀土元素。根据稀土元素与镁的原子半径差及电负性值(见表 3), 稀土元素若作为镁基固溶体中的溶质元素, 恰好落在 Darker-Gurry 椭圆的周边上^[43, 44], 因此, 对其固溶度的评价需十分谨慎。大部分稀土元素在镁中固溶度很小, 但如铈、钇和钕等在镁基体中具有较大的极限固溶度。

4.2 镁合金中合金化元素的作用

材料的宏观性能与其显微组织紧密相关, 因此根据合金化原理, 可以针对需要, 采用细化晶粒、添加微合金化元素、控制变形程度和热处理工艺等手段达到调整镁合金组织、提高和改善合金性能的目的。同时可以借鉴合金化原理在其它合金设计中已取得的成功经验来指导镁合金的合金设计。

根据镁基二元相图^[45], Sn、Sb、Bi 和 Pb 等元

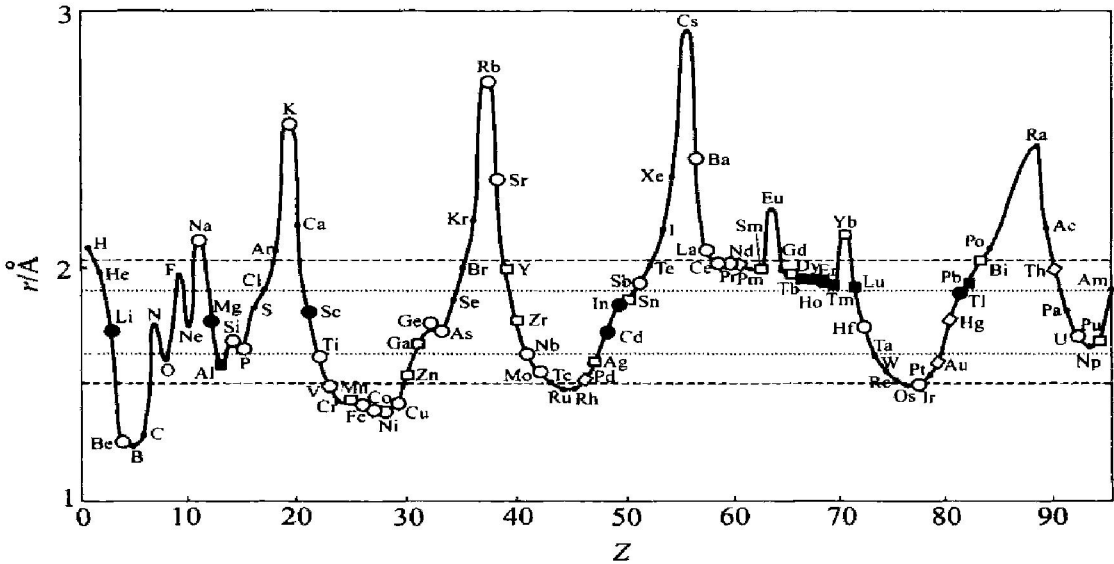


图 10 合金元素与镁原子半径比较
Fig. 10 Atomic radius of elements and favorable size factor with respect to magnesium

表 3 稀土元素在镁中的固溶度与原子半径、电负性的关系^[10, 44]

Table 3 Relation of rare earth solubility in Mg with atomic radius and electronegativity

Element	Atomic radius, r_i/nm	$\frac{r_i - r_{\text{Mg}}}{r_{\text{Mg}}}/\%$	Electronegativity, E_i	$ E_i - E_{\text{Mg}} $	Solid solubility/%	System
Mg	0.160 2	—	1.31	—	—	
Sc	0.164 1	2.4	1.36	0.05	15.90	Peritectic
Y	0.180 3	12.7	1.22	0.09	3.75	Eutectic
La	0.187 7	17.3	1.10	0.21	0.54	Eutectic
Ce	0.182 4	14.0	1.12	0.19	0.10	Eutectic
Nd	0.182 1	13.8	1.14	0.17	1.00	Eutectic
Pr	0.182 8	14.3	1.13	0.18	0.19	Eutectic

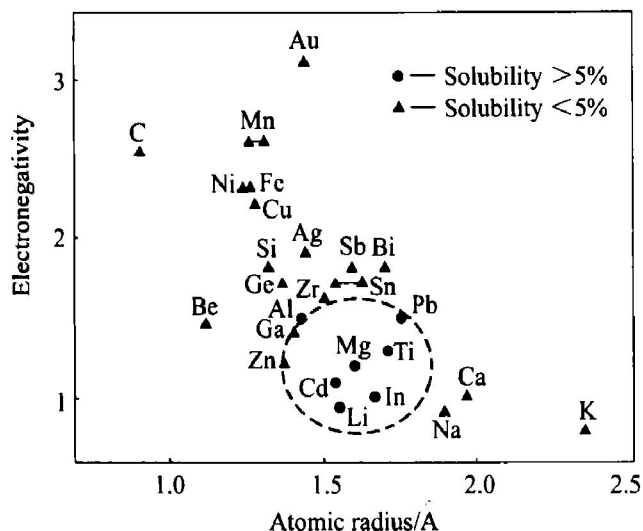


图 11 Darker-Gurry 理论预测合金元素在镁中的溶解度

Fig. 11 Darker-Gurry map with ellipse drawn about solvent magnesium

素在镁中有较大的极限固溶度, 而且随温度的下降, 固溶度减小并生成弥散沉淀相。根据沉淀强化原理, 这些元素无疑可提高镁合金的强度。文献 [46~48] 也证实了这一预测。在 Al-Si 合金中, 微量的 Sr、Sb 和 Ca 等元素有明显的变质作用^[49], 这是因为这些元素属于表面活性元素, 可以减小粗大相的形成, 细化晶粒, 甚至可以生成弥散相阻碍晶界的滑移。那么, 可以预测在 Al-Si 合金中具有上述特点的元素同样可以在镁合金中发挥同样的作用, 一些最新的研究工作恰恰证实了 Ca 对 Mg-Si 合金存在变质作用和提高抗蠕变、高温性能的作用^[50]。所以, 明确各种元素在镁中产生的作用, 对开发与设计新合金、提高镁合金性能非常重要。

对比各种合金元素在镁中的存在形式, 考虑二元镁合金的力学性能, 镁中合金元素可以划分为以下 3 类^[51, 52]。

第 1 类是同时提高镁合金的强度与塑性的元素, 按强度递增顺序为:

Al、Zn、Ca、Ag、Ce、Ga、Ni、Cu、Th;

按塑性递增顺序为:

Tb、Ga、Zn、Ag、Ce、Ca、Al、Ni、Cu;

第 2 类合金元素是只提高镁的塑性, 而对强度影响很小, 有 Cd、Tl 和 Li;

第 3 类是牺牲塑性, 而提高镁强度的元素, 有 Sn、Pb、Bi 和 Sb。

各种合金元素在镁中的作用总结如下。

银: 在与稀土一起加入时可改善合金的高温抗拉和蠕变性能, 但对合金抗腐蚀性能不利;

铝: 改善合金铸造性能, 但有形成显微缩松的

倾向, 是固溶强化元素, 在低温下 ($< 393\text{ K}$) 会产生沉淀强化, 对抗腐蚀性能影响较小;

铍: 在很低浓度 ($< 30 \times 10^{-6}$) 时能明显降低熔体表面氧化程度, 但含量过高会导致晶粒粗大;

钙: 有明显细化晶粒作用, 可稍微抑制熔体金属的氧化, 可改善抗蠕变性能, 但对抗腐蚀性能不利;

铁: 镁与低碳钢坩埚几乎不反应, 但镁合金中含有铁时, 对抗腐蚀性能极不利, 必须严格限制;

锂: 增大蒸发及燃烧的危险, 只能在保护密封条件下熔炼, 室温下可起固溶强化作用, 降低密度, 提高延展性, 强烈地降低耐蚀性;

锰: 以沉淀 Fe-Mn 化合物形式控制铁含量, 细化沉淀产物, 增大蠕变抗力, 改善耐蚀性能;

稀土: 改善铸造性能, 在室温和高温下有固溶强化和沉淀强化作用, 改善高温抗拉和蠕变性能, 改善耐蚀性能;

硅: 降低铸造性能, 与 Al、Zn 和 Ag 等元素形成稳定的硅化物, 是弱的晶粒细化剂, 可改善蠕变性能, 对腐蚀性能有害;

钽: 是抑制显微缩松、改善高温抗拉及蠕变性能、提高延展性的最有效的合金元素, 但有放射性;

钇: 有细化晶粒作用, 改善高温抗拉及蠕变性能, 改善腐蚀行为;

锌: 增加熔体流动性, 是弱晶粒细化剂, 有形成显微缩松倾向, 有沉淀硬化作用, 对腐蚀性能影响较小;

锆: 最有效的晶粒细化剂, 但与 Si、Al 和 Mn 等不相容, 可从熔体中清除 Fe、Al 和 Si 等杂质, 稍微改善室温抗拉性能。

5 稀土镁合金研究进展

稀土元素由于具有独特的核外电子排布, 表现出独特的性能。在冶金过程中它可以净化合金溶体、改善合金组织、提高合金室温及高温力学性能, 增强合金耐腐蚀性能等^[53]。因此, 稀土作为主合金元素或微合金化元素, 被广泛应用于钢铁及有色金属合金(铜、铝和锌等合金)中。在镁合金领域, 稀土优异的净化、强化作用不断被人们认识和掌握, 并开发出一系列含稀土的镁合金, 它们具有高强、耐热、耐蚀等性能, 这大大拓展了镁合金的应用领域。

在二元 Mg-RE 相图中, 富镁角大多是简单的共

晶反应^[45]。一些稀土元素可在镁中形成固溶体, 对于富 Ce 或富 Nd 混合稀土亦是如此。因此该类合金具有良好的铸造性能, 并且由于晶间热稳定性高的化合物的存在, 使 Mg-RE 合金具有良好的蠕变性能。超过 473 K 温度应用的镁合金主要是 Mg-RE 基合金^[54]。

5.1 铸造稀土镁合金

Cahn 和 Ferro 等^[8, 55]最早报道了提高高温抗拉强度的 Mg-Ce 合金。随后, Leontis 的工作证明 Mg-RE 合金的高温性能按 La、Ce、MM(富 Ce 混合稀土)、Nd 的序列提高。Sauerward 发现 Mg-RE 合金中锆(Zr)的晶粒细化作用, 锆可在不含 Al 和 Mn 的 Mg-RE 合金中与 Zn、Ag、RE 和 Th 等合金元素一同加入, 这一发现导致了 EK 型(Mg-RE-Zr)镁合金的开发成功。在 Mg-Zn 合金系中, 由于稀土的加入改善了合金的铸造性能和蠕变抗力, 因此开发出 ZE 型 ZE41 (Mg-1.75RE-4.5Zr-1.0Zr) 和 ZE33 (Mg-3.5RE-3.0Zr-1.0Zr) 镁合金, 该合金具备较好的室温和高温综合性能。Payne 等发现银的加入可以明显改善 Mg-RE 合金的时效硬化效应, 据此开发出了 QE22、QE21 及 EQ20 等合金。在室温至 473 K 温度区间内, Mg-RE-Ag 合金具有高的强度及疲劳抗力, 接近含钍镁合金的高温抗拉强度和蠕变抗力(钍是提高镁合金高温性能最有效的合金元素, 但钍的放射性限制了 Mg-Th 合金的应用)。添加铈、钇对镁合金的有益影响是又一个非常重要的发现。Drits 等开发了一系列耐热高强 WE 型镁合金。钇可以以含钇混合稀土的形式加入(其中含 75% 钇, 其余为重稀

土), 该类合金良好的力学性能使其广泛应用于赛车及飞行器变速箱壳体上。最近研究的含钐(Sm)、钆(Gd)及重稀土金属的实验镁合金也获得卓越的力学性能, 但需要 10% 以上的稀土元素, 使合金价格较昂贵^[8, 56~58]。

铸造稀土镁合金需注意铝的不利影响。因为稀土金属与铝会生成非常稳定的稀土铝化物, 夺取镁固溶体中的稀土。因此在砂模铸造时不能使用稀土和铝的合金元素组合, 但利用铸造时较快的冷却速度可抑制生成铝化物, 也开发出在 473 K 具有良好蠕变性能的 AE 型合金。

许多稀土元素在 Mg-RE 合金中的沉淀行为还不完全清楚。根据对 Mg-1.3Nd 和 Mg-1.3Ce 两种合金的研究表明^[10], 在较低温度下, 有共格 GP 区出现, 例如 Mg-Nd 系 GP 区的形貌为片状; 在较高温下, 大多数 Mg-RE 合金析出半共格的 β' 沉淀相, 如 Mg_3Nd ; 过时效则产生富镁的非共格脱溶产物。Mg-RE 合金时效行为和组织变化的研究尚需开展大量工作。几种常见 Mg-RE 合金典型力学性能见图 12^[9]。

5.2 变形稀土镁合金

发展变形镁合金制品可使镁合金更大量地应用于结构件上, 如轧制的薄板或厚板、挤压材和锻件。典型含稀土的变形镁合金有 ZE10A (Mg-1.5Zr-0.2RE)。但由于变形镁合金的开发与研究不够充分, 有关稀土对其组织和性能影响的研究远不如稀土在铸造镁合金中的研究那么深入和充分,

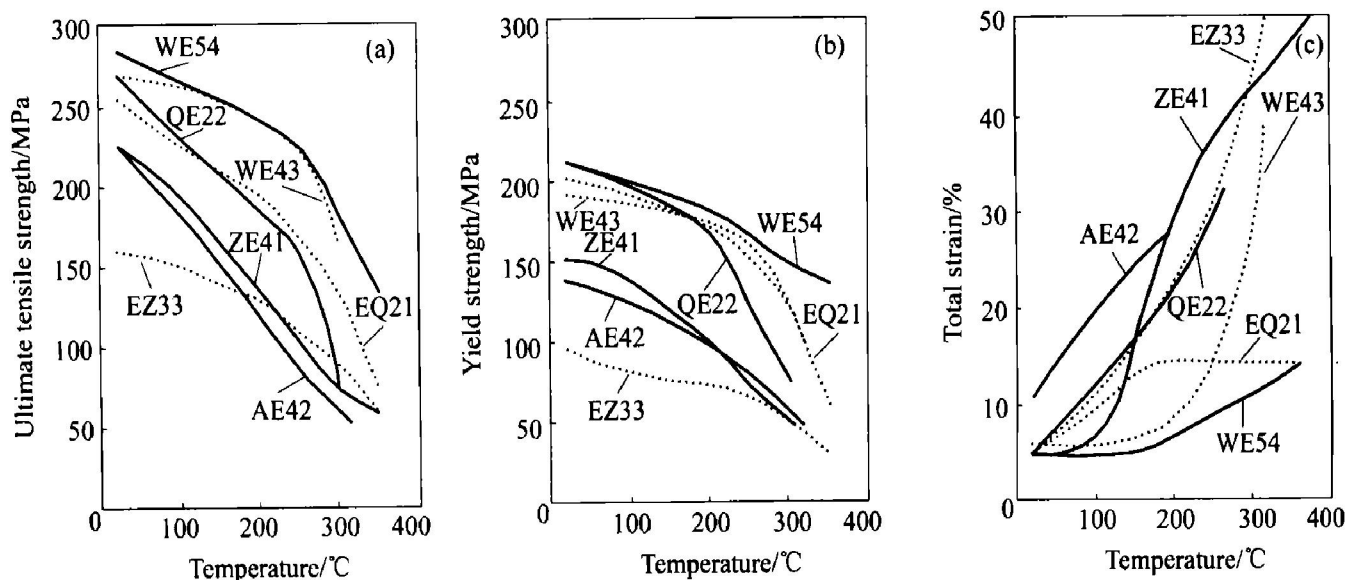


图 12 几种常见 Mg-RE 合金的典型力学性能

Fig. 12 Typical tensile properties of some Mg-RE alloys

相关的研究报道也较少。

5.3 快速凝固稀土镁合金

快速凝固 Mg-RE 合金最具代表性的工作是由 DowChemical Co. 和 Allied Signal 等公司开发的以 AZ91 合金为基加入混合稀土的 RSP Mg-Al-Zn 系合金。典型合金如 RSP AZ91+ 3%~5% RE, RSP-ZK60 (Mg-Zr-Zr)+ 3% MM 等。与 AZ91 合金相比, 快速凝固合金的抗拉强度提高 40%~60%, 屈服强度提高 50%~100%, 压缩屈服强度提高 45%~230%, 压缩屈服强度与拉伸屈服强度之比 ≥ 1.1 , 伸长率 δ 最高可达 22%, 大气腐蚀行为与铝合金 2014-T6 相当。此外, 以稀土元素为主合金元素的雾化喷射沉积 Mg-Nd-Pr-Mn 合金在室温及高温下均具有高的抗拉强度和耐蚀性。因此, 采用快速凝固技术对开发优质含稀土的镁合金具有巨大的潜力。

我国具有丰富的稀土资源(约占世界探明的稀土储量的 80% 以上), 开发含稀土的高品质镁合金材料在我国具有独特的优势。稀土镁合金的高强、耐热、耐蚀性能不但能进一步增加镁合金材料在汽车、通讯、电子等行业中的应用, 也可促进镁合金材料在新领域中的进一步开发, 同时还为稀土材料的应用开辟出一个十分广阔的领域, 对镁合金材料和稀土材料的发展都具有极大的推动作用^[59]。

6 结语

镁资源在全球范围内十分丰富, 金属镁可以从菱镁矿、白云石矿、盐矿以及海水中提炼制取, 其资源具有高度的可获得性(地壳 2.3%, 海水 1.1 kg/m³)。我国是世界上镁储量最大的国家之一, 2000 年中国原镁产量约 12 万 t, 是世界第一大原镁生产和出口国, 占全球产量的 1/3。但其中 80% 以上以初级原料低价出口, 属典型资源出口型工业。我国变形镁合金材料的研制与开发, 始于 1960 年代, 在东北轻合金加工厂开始镁合金的生产, 1970 年代又在洛阳铜加工厂建立了镁板材生产车间。但国内在军工、航天、运输等领域应用的一些高性能镁合金材料仍需要进口, 民用产品尚未进行大力开发。因此, 利用我国丰富的镁资源和镁工业基础, 研究具有高技术含量的先进变形镁合金材料, 具有重大意义。

致谢 论文作者衷心感谢中南大学材料科学与工程学院李松瑞、肖治平老师对论文的指导、建议和帮

助。

REFERENCES

- [1] Decker R F. The renaissance in magnesium [J]. *Advanced Mater & Proc*, 1998(9): 31-35.
- [2] Buck R S. *Magnesium Products Design* [M]. New York: Marcel Dekker INC, 1987. 1.
- [3] Asm International, *Magnesium And Magnesium Alloy* [M]. OH: Metal Park, 1999. 1.
- [4] Aida T, Hatta H, Ramesh C. Workability and mechanical properties of lighter-than-water Mg-Li alloy [A]. *Proc of the 3rd Inter Magnesium Confer Manchester* [C]. Manchester, 1996. 143-153.
- [5] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science, technology and applications of magnesium [J]. *JOM*, 1998(9): 30-33.
- [6] Clow B B. Magnesium industry overview [J]. *Advanced Mater & Proc*, 1996(10): 33-36.
- [7] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 等. 镁合金应用进展[J]. *铸造*, 1998(11): 39-43.
ZENG Xiao-qin, WANG Qu-dong, LI Yi-zheng. Progress in magnesium alloy [J]. *Foundry*, 1998(11): 39-43.
- [8] Cahn R W, 师昌绪, 柯俊. 非铁合金的结构与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 101.
Cahn R W, SHI Chang-xu, KE Jun. *Structure and Properties of Nonferrous Alloys* [M]. Beijing: Science Press. 1999. 101.
- [9] Kojima Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloy [J]. *Mater Sci Forum*, 2000, 350-351: 3-12.
- [10] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. *Mater Sci & Tech*, 1994, 10: 1-14.
- [11] Rozak G A, Purgert R E. Compressing forming of metals [J]. *Magnesium*, 1998, 27(3): 1-3.
- [12] 吕宜振, 瞿春泉, 王渠东, 等. 压铸镁合金的应用现状及发展趋势[J]. *铸造*, 1998(12): 50-53.
LU Yi-zheng, ZHAI Chun-quan, WANG Qu-dong, et al. Application and development of die casting magnesium alloys [J]. *Foundry*, 1998(12): 50-53.
- [13] 孙伯勤. 镁合金压铸件在汽车行业中的巨大应用潜力[J]. *特种铸造及有色合金*, 1998(3): 40-44.
SUN Bai-qin. Great applied potentialities of magnesium alloy die casting in automobile trade [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 1998(3): 40-44.
- [14] Hu H. Squeeze casting of magnesium alloys and composites [J]. *J Mater Sci*, 1998: 1579-1589.
- [15] 毛卫民, 赵爱民. 半固态金属成型应用的新进展与前景展望[J]. *特种铸造及有色合金*, 1998(6): 33-35.
MAO Wei-min, ZHAO Ai-min. New progress and project of

- application of semi-solid metals forming [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 1998(6): 33 - 35.
- [16] 鹰城一夫. Review of magnesium alloy [J]. *Magnesium*, 1998, 28(4): 1 - 7.
- [17] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state [J]. *Metall Trans B*, 1991, 22B(6): 269 - 293.
- [18] 谢水生, 黄声宏. 半固态金属加工技术及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- XIE Shui-sheng, HUANG Sheng-hong. *Semi-solid Metal Forming and Applications* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.
- [19] 罗守靖, 田文彬, 谢水生, 等. 半固态加工技术及应用 [J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 765 - 773.
- LUO Shou-jin, TIAN Wen-bing, XIE Shui-sheng, et al. Semi-solid technology and application [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 765 - 773.
- [20] Decker R F, Carnahan R D. Magnesium semi-solid metal forming [J]. *Advanced Mater & Proc*, 1996(2): 41 - 44.
- [21] <http://www.intmag.org>.
- [22] Aghion E, Bronfin B. Magnesium alloys development towards the 21st century [J]. *Mater Sci Forum*, 2000, 350 - 351: 19 - 29.
- [23] 佚名. Requirement of magnesium in USA [J]. *Magnesium*, 1999(28): 6 - 9.
- [24] Mordike B L. Magnesium technique [J]. *Magnesium*, 1998, 27(2): 1 - 4.
- [25] Lu L, Froyen L. Mechanically alloyed high strength Mg5Al10.3Ti4.7B alloy [J]. *Script Mater*, 1999, 40(10): 1117 - 1122.
- [26] Eliezer D, Aghion E, Froes F H. The science and technique of magnesium alloy [J]. *Advan Perfor Mater*, 1998, (5): 201 - 203.
- [27] Ku K. *Magnesium Alloys and Their Applications* [M]. Oberursel, FRG: DGM Informationsgesellschaft, 1992.
- [28] 哈宽富. 金属力学性质的微观理论 [M]. 北京: 科学出版社, 1983. 429.
- HA Kuang-fu. *Micro-theory of Metal Mechanical Properties* [M]. Beijing: Science Press, 1983. 429.
- [29] Beeke J, Fischer G, Schemme K. Magnesium alloys and their applications [A]. *Proceedings Volume Sponsored by Volkswagen AG Werkstoff Informationsgesellschaft* [C]. 2000.
- [30] Emley. *Principles of Magnesium Technology* [M]. Oxford: Pergamon, 1966. 122.
- [31] Das S K, Chang C F. *Magnesium Alloys and their Applications* [M]. Oberursel, FRG DGM Informationsgesellschaft, 1992.
- [32] Suzuki M, Sato H, Maruyama K. Creep behavior and deformation microstructures of Mg-Y alloy at 550K [J]. *Mater Sci Eng*, 1998, 252A: 248 - 255.
- [33] Tateishi H, Inone M, Kojima Y. Recycling of thin walled AZ91D magnesium alloy die casting with paint finishing [J]. *Light metals*, 1998, 48(1): 19 - 23. (in Japanese)
- [34] Haferkamp H, Niemeyer M, Boehm R. Development processing and application range of Mg-Li alloy [J]. *Mater Sci Forum*, 2000, 350 - 351: 31 - 42.
- [35] Kamado S, Ashie T, Ohshima Y. Tensile properties and formability of Mg-Li alloy grain refined ECAE process [J]. *Mater Sci Forum*, 2000, 350 - 351: 55 - 62.
- [36] 曹富荣, 崔建忠, 雷方, 等. 超轻镁合金的研究历史与发展现状 [J]. *材料工程*, 1996(9): 3 - 7.
- CAO Fu-rong, CUI Jian-zhong, LEI Fang, et al. Research and development of ultra light magnesium alloys [J]. *Materials Engineering*, 1996(9): 3 - 7.
- [37] Haferkamp H, Bach F W. Product, processing and properties of Li containing magnesium alloy [A]. *Proc of the 3rd Inter Magnesium Confer Manchester* [C]. Manchester, 1996: 177 - 192.
- [38] Das S K, Chang C F. *Magnesium Alloys and their Applications* [M]. Oberursel, FRG: DGM Informationsgesellschaft, 1992: 487.
- [39] Towle D J, Friend C M. Comparison of compressive and tensile properties of magnesium based metal matrix composites [J]. *Mater Sci Tech*, 1993(3): 35 - 40.
- [40] Gschneidner K A Jr. *Rare Earth Alloy* [M]. New York: Dvan Nostranf Inc, 1961. 1.
- [41] 张邦维, 廖树帜. 合金固溶度理论的进展 (一) [J]. *上海金属*, 1999(2): 3 - 10.
- ZHANG Bang-wei, LIAO Shu-zhi. Progress on the theories of solid solubility of alloy (part 1) [J]. *Shanghai Metals*, 1999(2): 3 - 10.
- [42] 张邦维, 廖树帜. 合金固溶度理论的进展 (二) [J]. *上海金属*, 1999(3): 3 - 11.
- ZHANG Bang-wei, LIAO Shu-zhi. Progress on the theories of solid solubility of alloy (part 2) [J]. *Shanghai Metals*, 1999(3): 3 - 11.
- [43] 肖纪美. 合金相与相变 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 68.
- XIAO Ji-mei. *Phase and Phase Transformation of Alloys* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987. 68.
- [44] 余琨, 黎文献. 含稀土镁合金的研究与开发 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2001(1): 41 - 43.
- YU Kun, LI Wen-xian. Research and development of Mg-rare earth alloys [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2001(1): 41 - 43.
- [45] 虞觉奇, 易文质. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 118.
- YU Jue-qi, YI Wen-zhi. *Phase Diagram of Binary Alloys*

- [M]. Shanghai: Shanghai Sci & Tech Press, 1987. 118.
- [46] 袁广银, 孙扬善. Bi 对铸造镁合金组织和力学性能的影响[J]. 铸造, 1998(5): 5-8.
YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan. Effect of Bi on microstructure and properties of casting magnesium alloy [J]. Foundry, 1998(5): 5-8.
- [47] 袁广银, 孙扬善. Sb 低合金化对 Mg-9Al 基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(4): 779-784.
YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan. Effects of Sb on microstructure and properties of Mg-9Al alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 779-784.
- [48] 袁广银, 孙扬善. 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): 74-79.
YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan. Effects of Sn on microstructure and properties of Mg alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 74-79.
- [49] 黄良余. 铝硅合金变质机理的新发展和新观点[J]. 特种铸造及有色合金, 1995(4): 30-35.
HUANG Liang-yu. New development and points on modification of Al-Si alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1995(4): 30-35.
- [50] Chang S Y, Fukatsu A. Mater Trans, JIM, 1999, 40(6): 546.
- [51] Luo A, Pekguleryue M O. Cast Mg alloys for elevated temperature applications [J]. J Mater Sci, 1994, 29: 5259-5279.
- [52] Water J L, Jackson M R. Alloying [M]. OH: ASM Metal Park, 1988. 1.
- [53] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
XU Guang-xian. Rare Earth [M]. Beijing: Metall Press, 1987.
- [54] Chikatoshi H L. Heat Resistant Mg Alloy [P]. US 5536466, 1994.
- [55] Ferro R, Saccone A, Borzone G. Rare earth in Al and Mg [J]. J Rare Earth, 1997, 15(1): 45-53.
- [56] Haughton J L. Magnesium and its Alloys [M]. London: HMSO, 1937.
- [57] Neqishi Y, Nishimura T, Kiryuu M. Phase diagrams of magnesium-rich portion, aging characteristics and tensile properties of Mg-heavy rare earth metal alloy [J]. Light Metal, 1995, 45(2): 57-63. (in Japanese)
- [58] 王渠东, 吕宜振, 曾小勤. 稀土在铸造镁合金中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(1): 40-44.
WANG Qir-dong, LU Yizheng, ZENG Xia-qin. Application of rare earth in magnesium alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1999(1): 40-44.
- [59] 马燕合. 我国稀土应用开发现状及其展望[J]. 材料导报, 2002, 14(1): 3-4.
MA Yian-he. Application, development and anticipation of rare earth in China [J]. Mater Review, 2002, 14(1): 3-4.

Research, development and application of wrought magnesium alloys

YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, MA Zheng-qing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The properties and applications of wrought magnesium alloy were reviewed. The research and development of wrought magnesium alloys, including some new technique such as rapid solidification processing, were introduced. The theory of alloy formation and effects of alloy elements, especially rare earth elements, were discussed. A high strength, good ductility and various properties of magnesium alloys can be obtained through the combination of plastic deformation and heat treatment. The wrought magnesium alloy will be a hopeful and important commercial light structural material in the 21st century.

Key words: wrought magnesium alloy; plastic deformation; rare earth

(编辑 杨 兵)