

河南理工大学金属材料及加工工程学科发展基金资助

Mg-xSn-Si合金的

组织演变和强韧化机理研究

Mg-xSn-Si Hejin De Zuzhi Yanbian He Qiangrenhua Jili Yanjiu

张建新 高爱华 著

中国矿业大学出版社

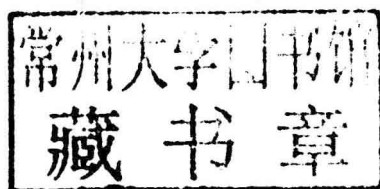
China University of Mining and Technology Press

河南理工大学金属材料

金资助

Mg-xSn-Si 合金的组织演变和 强韧化机理研究

张建新 高爱华 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

当前高强韧镁合金开发技术异常火爆,本书重点对 $\text{Mg-}x\text{Sn-Si}$ 合金的加工技术及变形机制进行了研究。本书共分 7 章:第 1 章主要叙述了常用镁合金的研究现状、种类及其合金化基本原理;第 2 章给出了合金材料的制备工序及组织性能的测试方法;第 3 章详细探讨了铸态 Mg-Sn-Al-Zn-Si 合金的组织性能及 Sb 对合金的变质作用,并提出了 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 相的桥梁作用;第 4 章在确定挤压比和挤压温度的基础上,研究了正挤压合金的组织性能;第 5 章首先分析了挤压温度、挤压速度、挤压道次对合金组织的影响,然后探讨了往复挤压合金的组织性能及其合金相演化过程;第 6 章介绍了热处理工艺对往复挤压合金组织性能的影响;第 7 章详细阐述了加工态合金的高温力学性能及其变形机制。

本书可供从事有色金属加工技术的科研人员及材料加工工程相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

$\text{Mg-}x\text{Sn-Si}$ 合金的组织演变和强化机理研究/张建新,高爱华著. — 徐州:中国矿业大学出版社,2017.3

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3482 - 7

I. ①M… II. ①张… ②高… III. ①镁合金—变形机制—研

究②镁合金—强化机理—研究 IV. ①TG146.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 055376 号

书 名 $\text{Mg-}x\text{Sn-Si}$ 合金的组织演变和强化机理研究

著 者 张建新 高爱华

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 7.25 字数 180 千字

版次印次 2017 年 3 月第 1 版 2017 年 3 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前言

Mg-Sn-Si 系合金是一种潜在的新型耐热镁合金,到目前为止,该合金的组织结构、制备工艺和强韧化机理仍处于探索阶段,使其应用和发展受到限制。本书首先采用常规凝固法制备 Mg-3~8Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金,用 OM、SEM 和 TEM 观察和分析合金组织,XRD、EDS 和 DSC 等分析合金相结构及组成。通过组织观察和 Thermo-Calc 相图计算研究了合金的结晶和相变过程,进而在系统研究合金普通凝固组织特征和结构的基础上,探索了合金的组织细化及细化机理。集中研究了铸态合金经 Sb 变质和变形加工的组织演化过程,通过分析变形合金的动态再结晶机理,揭示了晶粒细化的原因;之后在初步测试不同条件下合金的力学性能后,分析了 Mg-Sn-Si 系合金的强韧化机制。

研究表明,Mg-5Sn-1Si 合金的平衡凝固顺序为: $L \rightarrow \alpha\text{-Mg}$, $L + \alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 和 $L \rightarrow (\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn}) + \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si}))$, 之后一直到室温发生 $\alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 。而非平衡凝固过程包括: $L \rightarrow \alpha\text{-Mg}$, $L + \alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Sn} + \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, $\text{Sn} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn}) \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si}) + \text{Si}$ 和 $\text{Si} + \text{Mg}_2\text{Sn} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$, 之后到室温发生 $\alpha\text{-Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Sn} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 。其中 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 和 $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 相的结构与 Mg_2Si (或 Mg_2Sn) 相同,两者的晶格常数、纳米硬度和弹性模量等性能介于 Mg_2Si 与 Mg_2Sn 之间。通过计算 $\text{Mg}_8\text{Sn}_3\text{Si}$ 和 $\text{Mg}_8\text{Si}_3\text{Sn}$ 的结合能发现, $\text{Si}(\text{Sn})$ 取代 Mg_2Sn (Mg_2Si) 面心和顶点位置上的原子是等价的。 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 和 $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 三元相通过 $\text{Sn} + \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, $\text{Sn} + \text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn}) \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si}) + \text{Si}$ 和 $\text{Si} + \text{Mg}_2\text{Sn} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 发生原子置换,其中 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 相的生成量由 Si 含量决定, $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 的生成量与被取代的 Si 原子数量及 Sn 含量关系密切。

在 Mg- x Sn-Si 系铸态合金中, Sb 通过 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 和 $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 的桥梁作用,对汉字状 Mg_2Si 进行变质处理,细化效果较为显著。

正挤压后, Mg_2Si 相呈现片状聚集, Mg_2Sn 相偏聚在晶界处。 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 相和 $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 相被细化,颗粒尺寸由铸态 $10\text{ }\mu\text{m}$ 细化到 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。挤压过程中 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 相经机械破碎而细化, $\text{Mg}_2(\text{Sn}, \text{Si})$ 相经机械破碎和相变而细化。往

复挤压后,组织通过连续或非连续动态再结晶而细化,晶粒尺寸由铸态的 $30\ \mu\text{m}$ 细化到 $8\ \mu\text{m}$,经过 7 道次往复挤压,合金组织细小均匀,晶粒细化到 $7.7\ \mu\text{m}$ 。

经过变质和变形细化后,合金的强度和塑性得到显著提高,一方面是基体晶粒的细化,另一方面是强化相的均匀分布,更为关键的是,与“ Mg_2Si /基体”界面结合情况相比,“ $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 或 $\text{Mg}_2(\text{Sn},\text{Si})$ /基体”界面结合力更强,从而提高了合金强度和塑性。往复挤压 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金经固溶+时效热处理后,其强韧性更佳,200 °C 的强度保持率为 59.7%,Sb 变质后强度保持率升高到 62.6%;高温变形以晶界滑移为主,变形机制与合金的复合强化、热处理工艺、活性元素作用及动态再结晶有一定关系。

作 者

2016 年 10 月

目 录

1 绪论	1
1.1 镁合金研究意义	1
1.2 镁及镁合金的物理化学性质	2
1.3 镁合金的强化理论	3
1.3.1 细晶强化	3
1.3.2 固溶强化	3
1.3.3 沉淀强化	4
1.4 常用镁合金	5
1.4.1 耐蚀镁合金	5
1.4.2 耐热镁合金	5
1.4.3 超轻镁合金	6
1.4.4 快速凝固镁合金	7
1.4.5 阻尼镁合金	8
1.4.6 储氢镁合金	8
1.5 镁的合金化	9
1.6 镁合金的热处理	12
1.7 往复挤压镁合金	13
1.8 Mg-Sn-Al-Zn-Si 高温合金	14
1.9 研究内容及技术路线	15
1.9.1 研究内容	15
1.9.2 技术路线	16
2 实验内容与方法	17
2.1 实验合金选择	17
2.2 实验设备	17
2.3 材料制备	18
2.3.1 铸态合金	18
2.3.2 正挤压棒材	18

2.3.3 往复挤压棒材	19
2.3.4 热处理试样	19
2.4 组织分析	19
2.4.1 铸态组织	19
2.4.2 挤压和往复挤压组织	20
2.4.3 热处理组织	20
2.4.4 拉伸断口形貌	20
2.5 力学性能	20
2.5.1 硬度测试	20
2.5.2 拉伸试验	20
3 铸态 Mg-Sn-Al-Zn-Si 合金的组织与性能	22
3.1 合金元素的加入量	22
3.2 铸态组织	23
3.2.1 组织形貌	23
3.2.2 分析与讨论	23
3.3 组织组成	25
3.3.1 组织中的相	25
3.3.2 分析与讨论	27
3.4 $Mg_2(Si,Sn)$ 相	29
3.4.1 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的结构	29
3.4.2 $Mg_2(Si,Sn)$ 相的性能	31
3.4.3 分析与讨论	32
3.5 Sb 对合金铸态组织的影响	39
3.5.1 Sb 对 Mg_2Si 相的变质处理	39
3.5.2 合金中的相组成变化	39
3.5.3 分析与讨论	42
3.6 合金的力学性能与断口形貌	43
3.6.1 合金的力学性能	43
3.6.2 拉伸断口形貌	45
3.6.3 分析与讨论	46
3.7 小结	47

4 正挤压合金的组织与性能	48
4.1 挤压工艺对合金组织的影响	48
4.1.1 挤压比	48
4.1.2 挤压温度	50
4.1.3 讨论与分析	53
4.2 挤压合金的组织性能及 Sb 的影响	56
4.2.1 Mg-3Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	56
4.2.2 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	57
4.2.3 Mg-8Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	57
4.2.4 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si-0.9Sb 合金	58
4.2.5 力学性能对比	59
4.2.6 分析与讨论	61
4.3 小结	62
5 往复挤压合金的组织与性能	63
5.1 往复挤压工艺对合金组织的影响	63
5.1.1 挤压温度	63
5.1.2 挤压速度	64
5.1.3 挤压道次	66
5.1.4 讨论与分析	69
5.2 合金相的演化过程及分布	72
5.2.1 第二相颗粒的分布特征	72
5.2.2 挤压道次的影响	73
5.2.3 分析与讨论	74
5.3 往复挤压合金的组织性能	76
5.3.1 Mg- x Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	76
5.3.2 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si-0.9Sb 合金	78
5.3.3 力学性能与拉伸断口形貌	79
5.3.4 分析与讨论	80
5.4 小结	81
6 热处理对合金组织性能的影响	83
6.1 热处理制度的确定	83

6.2 往复挤压合金的热处理组织与性能	83
6.2.1 Mg- x Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	83
6.2.2 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si-0.9Sb 合金	85
6.2.3 力学性能比较与分析	87
6.3 小结	90
7 合金的高温力学性能及其变形机制	91
7.1 力学性能对比	91
7.1.1 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si 合金	91
7.1.2 Mg-5Sn-1.5Al-1Zn-1Si-0.9Sb 合金	91
7.2 断口形貌特征	93
7.3 强度保持率分析	94
7.4 高温变形机制	94
7.5 小结	97
参考文献	98

1 绪论

1.1 镁合金研究意义

镁合金被誉为 21 世纪的超轻金属材料、绿色工程材料、生物材料,并且镁合金清洁环保可再生^[1-5]。镁及镁合金发展前景广阔。

我国镁矿资源丰富,有 200 多种菱镁矿、白云石和光卤石等。这些镁矿资源储量大,遍及全国诸多地区,已探明总储量在 40 亿 t 以上。较低的投资成本,充足的原料供应,以及充裕的劳动力优势,使镁在中国的生产具有良好的经济性和竞争性。因此,中国镁行业是一个可持续发展的优势产业。

镁作为轻质工程结构材料,其潜力尚未充分开发出来,应用还远不如钢铁、铜和铝合金等常用材料广泛,很多地方需要深入研究。近年来国家层面上的“863 计划”,就有开发高性能镁合金材料及应用技术研究课题,目标是未来 10 年内解决限制镁合金发展的瓶颈并开发出应用镁合金的关键技术,包括耐热、压铸镁合金及其应用技术,高强高韧镁合金,高性能变形镁合金,镁合金先进焊接技术,镁合金冲锻成形技术,镁合金锻造轮毂技术及先进轻武器材料技术等多个项目。目前这些研究均有较大幅度的进展。

镁合金的比强度高、减振性好、抗电磁干扰及屏蔽性好,存在诸多应用方面的独特性能,其开发和应用受到越来越多的关注,成为“最有前途”的金属结构材料。近年来,镁合金产量的增长率高达 25%,镁材料在汽车、电子、电器、航空航天和轨道交通等领域得到大胆尝试,使用效果优良,应用前景十分可观^[6-11]。在环境污染日益加剧、钢和铝合金已经被高度利用和发展的今天,研究高性能镁合金,使其在一定领域取代铝合金和钢材料,有着重要的现实意义。

然而,镁是密排六方晶系,滑移系较少,塑性不佳,因此镁合金在压铸成形领域优先得到重视和发展。镁及镁合金的高温强度偏低,抗蠕变性能差,研究起步也较晚,与其他成熟结构材料相比,其合金化问题亟待解决,这也是解决变形镁合金的关键所在。与铸造镁合金相比,变形镁合金的组织均匀致密,性能更好,在一些领域发展优势明显。因此,为了推动我国镁工业发展,必须加大力度开发变形镁合金及其加工技术^[12-15]。由于变形镁合金具有一系列的优良性能,近年来日本、北美和欧洲等一些发达国家相继加大了研究投入,镁合金成形技术得到快速发展,性能不断得到改善,变形镁合金应用和研究重点也从航空航天等国防领域扩展到了民用附加值较高的产业,如电子、通信、矿冶工程等^[16-18]。值得注意的是,镁合金在精密仪器方面的应用。众所周知,与工程塑料相比,镁合金具有良好的抗冲击性能,比较适合制作高刚性的整体构件和受冲击的零件,如仪表壳体和仪器基座等,在传递

振动时起到阻尼、减震作用,可提高仪器的灵敏度和稳定性,这在工作环境相对恶劣的采矿工程及矿物加工行业有重要意义。另外,镁合金的密度小和可回收利用,与我国现阶段提倡的节能减排、高效轻质及保护环境不谋而合。

1.2 镁及镁合金的物理化学性质

金属镁为ⅡA族碱土金属元素,在大气中呈银白色,密度为 1.736 g/cm^3 ,约为铝的 $\frac{2}{3}$,钢的 $\frac{1}{4}$,属于密度较小的金属。镁的价电子层结构为 $3s^2$,电负性为 1.31,标准电极电位为 $-2.37\text{ V}(\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg})$,化学性质活泼,极易与氧发生反应,生成致密性较差的氧化镁(结构见图 1-1)。镁虽然不易溶于碱性溶液,但可溶于各种有机酸和大多数无机酸。

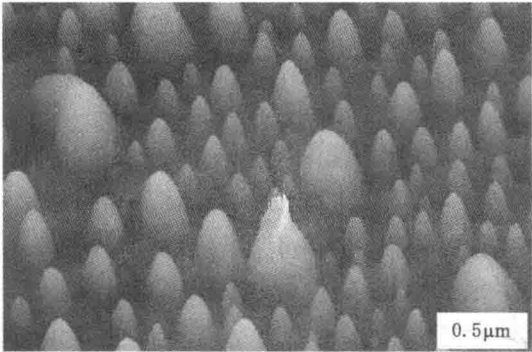


图 1-1 氧化镁微观形貌

镁的熔点为 $650 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$,晶体结构为密排六方^[19](hcp)(图 1-2)。室温下镁滑移系较少,塑性比铝(fcc)及铁(bcc)差。

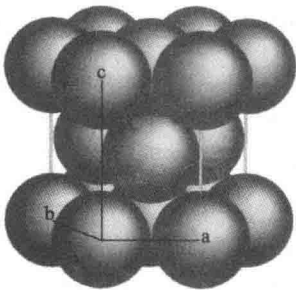


图 1-2 镁的晶体结构示意图

随着科技进步,镁的用途日益广泛,除作为制取各种镁合金的基体元素外,镁还可作为某些难熔金属的还原剂,作为多种金属材料的合金化元素,近一段时期,镁在高储能材料方面也得到尝试和应用^[20-22]。

与纯镁相比,由于合金元素的作用,不同系列的合金密度存在差异,大多数镁合金的密度在 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 之间,最轻的 Mg-Li 合金密度仅为 0.95 g/cm^3 。镁合金的比强度、比刚度、比弹性模量均很高。图 1-3 分别给出了 AZ31 合金与纯镁的力学性能。从图中数据可知,AZ31 合金的强度和塑性均在纯镁之上,这与加入合金元素种类和数量有密切关系^[23-25]。

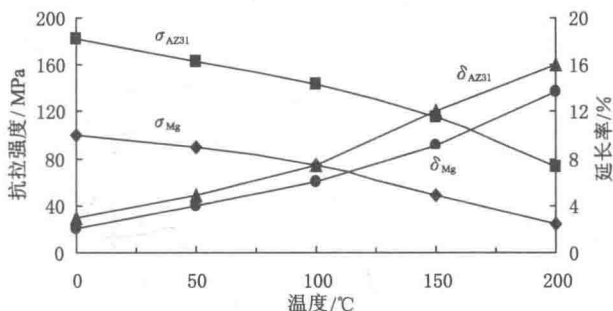


图 1-3 铸态 AZ31 镁合金和纯镁的力学性能

镁合金的铸造性能十分优良,几乎可以用所有铸造工艺来铸造成形。但镁合金在液态下易剧烈氧化、燃烧,必须在溶剂覆盖或气体保护下熔炼。镁合金的切削加工性能好,其切削速度远远高于其他金属,受到外力冲击或摩擦时,表面不会产生火花。

1.3 镁合金的强化理论

1.3.1 细晶强化

晶粒越细小,晶界面积越大,晶界的曲折程度越大,越不利于变形裂纹的扩展。晶界对强度影响程度的常数 K 可用下式表示^[26]:

$$K = M^2 \cdot \tau_c \cdot r^{1/2} \quad (1-1)$$

式中 M ——泰勒因子,与激活滑移系数数量相关;

τ_c ——滑移系开动所需的最小剪切应力;

r ——临近晶粒内部位错塞积和位错源之间的最近距离。

K 值越大,对材料的强度影响越大, K 值由合金的性质决定。对于金属镁^[27], $K = 290 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$,而对于金属铝^[28], $K = 70.6 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 。可见镁的 K 值是铝的 4 倍以上。对于镁合金,添加合金元素后, τ_c 会增大,从而提高了合金 K 值,改善材料强度。细化晶粒是提高镁合金综合性能的重要手段,细化晶粒的方法有多种,但常用的有两种:① 通过改变凝固条件(增加过冷度和变质处理等);② 通过塑性变形。

1.3.2 固溶强化

一般固溶强化的程度主要取决于以下几个因素:原子尺寸差(图 1-4),尺寸差越大,增

强效果越好；二是合金元素的加入量，加入的合金元素越多，强化效果越大；三是固溶类型；四是基体和溶质原子的价电子数差。

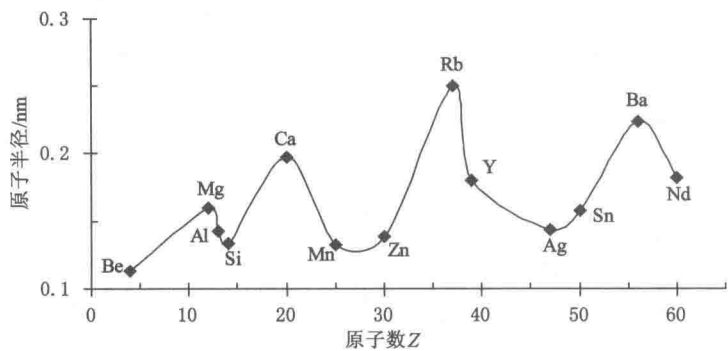


图 1-4 常见合金元素与镁的原子半径比较

一般合金经过合理的固溶强化后，其屈服强度、拉伸强度和硬度都要高于纯金属；绝大多数合金的延展性低于纯金属；导电性较纯金属大幅度下降；材料的耐热性和抗蠕变性能得到改善^[29-31]。

从微观角度来分析，溶质原子固溶到基体中，会使晶格产生畸变，这种畸变应力场能阻碍位错运动。由理论可知，点阵阻力（派—纳力）是合金屈服强度的重要组成部分，一种或几种合金元素加入到镁合金中，部分原子会产生固溶强化，合金的点阵阻力得到有效提高，在后续塑性变形过程中，溶质原子会偏聚到位错附近，形成柯氏气团，对位错有一定的钉扎作用，从而起到强化作用^[32-34]。研究表明，固溶强化可以显著提高合金的强硬度，镁基体中固溶效果较好金属有稀土元素 Y，金属元素 Zn、Al 和 Sn 等。

1.3.3 沉淀强化

Orowan 观点认为^[35]，强化相颗粒不易被位错切断，而是位错绕过强化相颗粒，位错运动过程中强化相起到阻碍作用。在强化相颗粒较小的条件下，位错和颗粒之间交互作用产生的屈服应力增加值可用如下公式表示：

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{\ln(d_p/b)}{\lambda - d_p} \tag{1-2}$$

- 式中 M——Taylor 因子；
G——剪切模量；
b——柏氏矢量；
 ν ——泊松比；
 d_p ——强化相颗粒的平均直径；
 λ ——强化相颗粒平均间距。

强度与颗粒尺寸和颗粒所占的体积分数关系密切。对于一般合金，GP 区强化最显著。通过固溶淬火处理，在基体中形成过饱和固溶体，然后通过时效，过饱和固溶体产生分

解,合金元素以一定方式析出,形成粒径较小的沉淀相,这些沉淀相能有效阻止晶界滑移和位错运动,从而提高强度。这种强化称为时效强化,属于沉淀强化范畴。

1.4 常用镁合金

1.4.1 耐蚀镁合金

镁合金的腐蚀包括化学腐蚀和电化学腐蚀两类。化学腐蚀主要是氧化;电化学腐蚀主要是电偶腐蚀、电腐蚀和应力腐蚀等。虽然镁的自钝性很强,但镁生成的钝化膜疏松多孔,致密性很差,对保护内部组织作用甚微。因此,改善镁合金的耐蚀性对其应用至关重要^[36-39]。研究表明,镁合金中杂质元素(如 Fe、Cu、Ni 等)对其耐蚀性影响较大,要得到耐蚀性较好的镁合金,使用高纯镁做原料十分关键,如用高纯镁生产的 AZ91D 合金的耐蚀性是普通 AZ91C 的 100 倍,超过了一般低碳钢的耐蚀性。合金元素对镁及其合金的耐蚀性的影响可分为三类^[36]:

第一类为无害元素,如 Na、Si、Pb、Sn、Mn、Al、Be、Ce、Th、Y 和 Zr 元素等,对镁及其合金腐蚀性能几乎无影响;

第二类为有害元素,如 Fe、Ni、Cu 和 Co 元素等,对镁及其合金的耐蚀性有负面作用;

第三类为中性元素,如 Ca、Zn、Cd 和 Ag 元素等,对镁及其合金的腐蚀性能影响较小。

因此,在设计高性能耐蚀镁合金材料时,应遵循以下三个原则:

一是严格控制有害元素的含量;

二是在满足材料要求的前提下适量使用中性元素;

三是尽量选用无害元素作为添加元素。如目前开发的 AZ91D(Mg-9Al-0.5Zn-0.3Mn-0.1Si)耐蚀合金,就完全符合这个原则。

1.4.2 耐热镁合金

镁合金材料在高温环境下变软、强度下降,使其应用受到限制,因此,高性能耐热镁合金的研究备受关注^[40-43]。早期以 Al、Zn 为合金元素,开发的 Mg-Al-Zn 系合金应用温度在 120 °C 以下,不能满足市场要求。随后,以稀土元素 Nd、Ce、Y 及混合稀土开发的 WE 系列镁合金,应用温度得到大幅度改善,可达 250 °C。但该系列合金需要消耗大量稀土,使其发展受到限制。为了打破这一限制,近几年耐热镁合金的发展迅速,组成合金的元素及成分正向多元化发展,如 Mg-M-Si 系列合金(M 代表一种或几种合金元素)一直是众多研究者关注的重点,其主要机理在于 Mg_2Si 相熔点高,对稳定合金高温组织有重要作用。但 Mg_2Si 较粗大,呈现明显的汉字状结构^[44-46],其变质处理一直是困扰学术界的技术难题。下面就几种常见的耐热镁合金加以说明(合金性能见表 1-1^[37])。

Mg-Al 系合金是较早发展起来的耐热镁合金,包括两大类:一类是经过改性的 AZ 系合金,如加入少量 Bi 元素能改善 AZ91 合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相(俗称 β 相)形态和细化晶粒。加

入少量 Sn 能使在晶界处析出弥散的 Mg_2Sn 相,该相有抑制晶界迁移的作用,使合金屈服强度得到显著提高;另一类是在 Mg-Al 合金基础上加入 Si、RE、Ca、Sr 等合金元素,其中比较有代表性的有 AS41、AE42 等,这类合金主要是利用 Mg_2Si 相、Al-RE 相具有更高的热稳定性。后来为了更好地改善 Mg-Al 系合金的耐热性,开发出 Mg-Al-Ca-Sr 四元合金及 Mg-Al-Ca-RE-Mn 五元合金,均使镁合金的耐热性能得到大幅度增加。

表 1-1 几种耐热镁合金的力学性能比较

合金	$\sigma_{0.2}^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$\sigma_{0.2}^{175\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$\sigma_b^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$\sigma_b^{175\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$\delta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}/\%$	$\delta_{175\text{ }^{\circ}\text{C}}/\%$
AE42	139	108	226	138	11	28
AJ52X	145	103	202	148	4	15
ACM522	158	132	200	152	4	9
AS21X	120	80	235	115	12	32

Mg-Zn-Al 系耐热合金是在现有 AZ 系合金基础上开发出的新领域。近年来研究比较活跃,关键点在于增加成分中的 Zn 含量,严格控制合金元素 Zn 和 Al 的比例,从而形成 ZA 系镁合金,如 ZA102、ZA124 等。与 AZ 系合金不同,ZA 系合金把原来的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相转化为 $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ 相,该相熔点较高,比 $Mg_{17}Al_{12}$ 相具有更好的热稳定性。所以,ZA 系合金的高温蠕变抗力比 AZ 系合金好。这类合金的缺点在于塑性较差,给合金的压力加工带来不便。在 ZA 系列合金中添加适量 Ca 元素,Ca 固溶或形成复杂化合物^[47]可进一步改善 ZA 系合金的耐热性能。

1.4.3 超轻镁合金

镁合金是最轻的结构材料之一,由于其特殊的高强度和高硬度,优良的减振性和低温性能,在航空航天及兵器工业具有广阔的应用前景。金属锂作为最轻的金属元素,其密度只有 0.534 g/cm^3 ,是生产超轻镁合金的必备元素。Mg-Li 合金的密度接近塑料,但具有比塑料更优越的成型性能^[48]。研究表明:在室温下,当 Li 含量在 $5\text{ wt. }\%\sim 11\text{ wt. }\%$ 范围内,镁锂合金有 α 和 β 双相组成,其中 α 相为富镁固溶体,晶格类型为密排六方, β 相为富锂固溶体,晶格类型为体心立方。当 Li 含量超过 $11\text{ wt. }\%$ 后,合金由 β 单相组成。当 Li 的含量小于 $5\text{ wt. }\%$ 时,镁锂合金以 α 单相存在,且随着 Li 含量增加,合金结构内的轴比 c/a 逐渐减小,使合金内部更容易发生晶面滑移,塑性得到改善。

在 20 世纪 60 年代,镁锂合金通过 NASA 的发展,系列 Mg-Li 合金的应用被人们所认识。但是由于该合金的拉伸和屈服强度较低,抗腐蚀性能较差,发展初期并不被广泛应用于结构材料。后来在 Mg-Li 合金的基础上,通过添加一种或多种合金元素,利用沉淀强化、加工硬化等方法改善机械性能,研制出低密度、高塑性以及耐腐蚀的高性能镁锂合金,使其应用得到快速发展。目前研究较多的有 Mg-Li-Zn 系、Mg-Li-Al 系^[49, 50]。并且把研究重点集中在双相($\alpha+\beta$)镁锂合金上。主要原因在于双相合金经时效处理后析出 $MgLi_2Zn$ 或 $MgLi_2Al$ 强化相,对于提高合金的强度十分有利。当然,在 Mg-Li-Zn、Mg-Li-Al 三元系基

础上,还可加入适量 Zr 元素和 RE 元素,以细化铸态组织和改善加工性能。表 1-2 列出了几种镁锂合金的力学性能^[37]。

表 1-2 几种加工态 Mg-Li 合金的力学性能

合金	合金组成/%	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
LA141	Mg-14Li-1.5Al	125	145	23
Mg-Li	Mg-8.7Li	93	132	52
LA96	Mg-8.8Li-6.4Al	184	239	33
LA87	Mg-8.2Li-6.8Al-2.7Ce-1.8La	200	260	14

1.4.4 快速凝固镁合金

快速凝固的冷却速度很快,一般达到 $10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$,被称为急冷或液相淬火,其特点是过冷度大(在几十到几百开尔文之间),生长速率快(一般为 $10 \sim 1\,000 \text{ cm/s}$ 或更大),非均质形核被遏制,所制备的镁合金组织均匀、晶粒细小、强度高、塑性大、耐蚀性好。快速凝固镁合金的另一特点是高温下呈现超塑性(大于 100%,甚至高达 200%以上),即合金在 $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间可以进行超塑性变形。

快速凝固镁合金始于 20 世纪中叶,到 70 年代中期开始受到材料工作者的高度重视,经过几十年的发展,快速凝固合金已应用到不少领域,尤其是在开发新型镁合金方面取得了重要进展^[51-54]。一般而言,普通镁合金的屈服强度和抗拉强度分别低于 200 MPa 和 300 MPa,而快速凝固镁合金的抗拉强度达到 500 MPa,比强度高 $250 \text{ MPa}/(\text{g} \cdot \text{cm}^3)$,凸显出快速凝固工艺的优越性。例如用快速凝固工艺得到的 Mg-7.62Al-0.63Mn-1Zn-1.33Ce 多元合金,其平均抗拉强度高达 468 MPa,屈服强度为 431 MPa,延伸率为 14.9%,力学性能远远高于普通类型镁合金。到目前为止,人们对几十种快速凝固合金做了深入探讨,研究表明,部分快速凝固镁合金的高温性能得到明显改善,但也有部分快速凝固合金出现相反结果,虽然室温强度较高,高温性能却急剧下降。表 1-3 列举了几种 Mg-Ca 系高强镁合金的力学性能^[37],从表中数据看出,该系合金的室温强度较高,温度高于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时强度下降超过 50%,这说明 Mg-Ca 系快速凝固合金可以在室温环境下应用,但却不能在高温条件下发挥优势。

表 1-3 几种快速凝固 Mg-Ca 合金的力学性能

合金	σ_b/MPa			$\delta/\%$		
	25 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$
Mg-5Ca-5Zn	483	213	14	2.0	47.9	202.0
Mg-3Ca-5Ce	419	173	29	6.4	44.4	94.5
Mg-5Ca-3Si	260	87	39	6.4	18.7	27.2

快速凝固工艺改善镁合金性能的主要原因是：

① 细小的晶粒度是改善合金强度和塑性的遗传基础；

② 晶界和弥散相质点交互作用，晶界的滑移被限制，这是合金强度得到提高的直接原因；

③ 固溶极限大、成分高度均匀是改进合金耐蚀性能的内在因素。

1.4.5 阻尼镁合金

随着工业和交通业的发展，振动和噪声已成为三大公害之一。要从根本上解决这一问题，就要寻找性能优良的高阻尼材料，将振动和噪声抑制在发源地。阻尼性能是材料的一种固有性质，它能够将材料的机械振动通过内部机制转变为其他形式的能量。高阻尼材料可以分为两大类：有机材料和金属材料。具有阻尼特性的有机涂层或夹层材料，由于自身的限制，只能在室温条件下使用，而某些具有高阻尼性能的金属材料，不仅可以在室温下应用，而且适应于高温环境，发展前景极为广阔^[55-57]。与其他金属相比，纯镁的阻尼性能好，是发展阻尼材料的佼佼者。但镁的力学性能偏低，很少用于结构材料，必须对镁进行合金化处理，这方面研究较多的是 Mg-Zr 合金，该系合金不仅阻尼特性优越，而且具有良好的力学性能，适用于制造承受冲击载荷和振动的零部件，镁合金这方面的性能在航空航天、交通运输、军事等尖端领域得到青睐。如国外的 B-36 重型轰炸机每架要消耗四千多千克镁合金材料，其中不少就是基于镁合金的高阻尼性能考虑^[58]。

纯镁、镁合金以及镁基复合材料，由于化学成分、组织结构和微观缺陷的不同，它们的阻尼性能存在差异，但阻尼机理都属于位错型阻尼^[59]。对于具有高阻尼性能的镁合金及镁基复合材料，如何解决阻尼性能和力学性能之间的矛盾，如何通过大变形工艺以及热处理工艺改善综合性能，将成为未来研究的方向。

1.4.6 储氢镁合金

氢能无毒无害，被誉为“二次清洁能源”，用途非常广泛。但氢的储存和运输十分不便，存在较大的安全隐患，在这种背景下，储氢功能材料应运而生。由于这种材料的吸放氢特性优异，在氢能的开发中受到高度重视。迄今为止，在已开发的多种储氢合金中，镁系(A₂B型)是最有发展前途的储氢材料，因为该系合金具有吸氢量大、储氢容量高、密度小、资源丰富等优势^[60-62]。为了改善储氢镁合金的性能，众多工作者在以下几个方面做了深入研究：

一是元素取代分析，主要是围绕降低分解温度，保持较高吸氢量方面展开；

二是合金复配体系研究，主要贡献在于吸放氢动力学和热力学性质；

三是储氢镁合金的表面处理分析，目的在于提高合金的催化活性及抗腐蚀性能；

四是探索新的合成方法，主要是传统冶金以外的新合成工艺。

下面以 Mg-Ni 系储氢合金为例，介绍 A₂B 型两侧的元素构成与取代。

Mg₂Ni 是 A₂B 型合金的典型代表，A 侧是 Mg 元素，B 侧是 Ni 元素，两者的性质截然不同，其中 Mg 与 H 的反应为放热反应，氢的溶解度随温度的上升而减小，镁元素控制着储氢合金的储氢量；Ni 与 H 的反应为吸热反应，氢的溶解度随温度上升而增大，镍元素控制