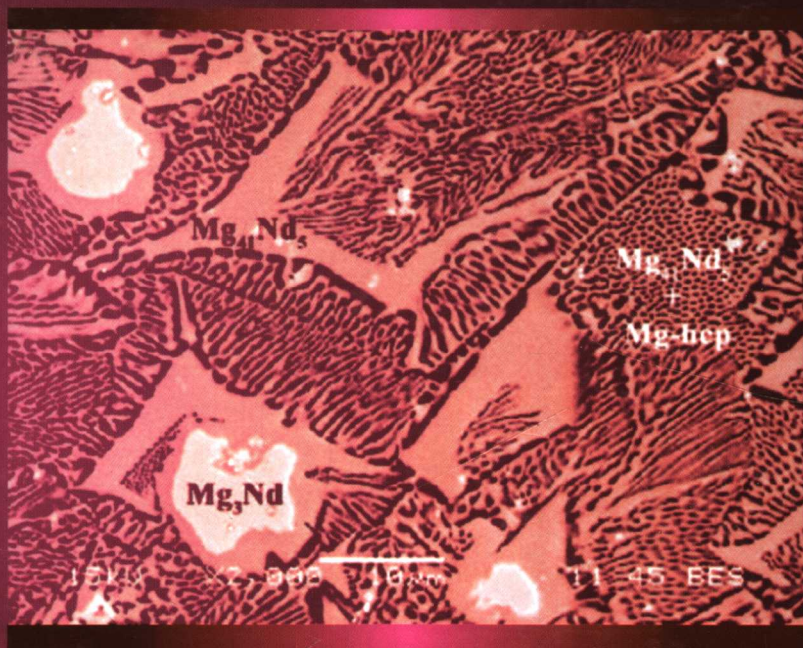


耐热镁合金

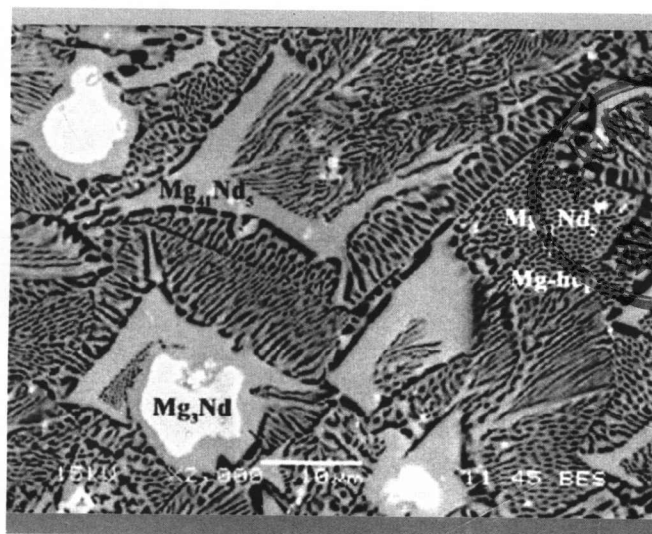
● 陈振华 主编



化学工业出版社

耐热镁合金

● 陈振华 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

耐热镁合金/陈振华主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10

ISBN 978-7-5025-9549-4

I. 耐… II. 陈… III. 耐热合金: 镁合金
IV. TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 125170 号

耐热镁合金

陈振华 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 钱 诚

责任校对: 吴 静

封面设计: 韩 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 34¼ 字数 731 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9549-4

定 价: 75.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

本书编著人员

主 编

陈振华

参加编著人员

陈振华 夏伟军 陈吉华

严红革 陈 鼎 滕 杰

张 昊 贺毅强 盛绍顶

前 言

镁合金是最轻的金属结构材料，在航空、航天、汽车、交通、电子和家电等行业具有极其重要的应用价值和广阔的应用前景。由于镁合金的密度低、比强度和比刚度高，将其应用于航空、汽车等领域可以起到显著的减重效果。对于汽车行业，实现车身减重的意义重大，特别是在当今能源日趋紧张、环境污染日益严重之际。在汽车上大量采用镁合金后，可以大幅度减轻车身质量，这样就可以降低能源消耗、减少废气排放、提高车辆行驶的安全性。很多镁合金材料和部件在应用过程中要承受高温和（或）长时间应力作用，这就对镁合金的耐热性能提出了很高的要求。一般的镁合金在温度超过 120℃ 时蠕变强度往往会随着温度升高而大幅度下降。因此开发具有优异的抗蠕变性能的镁合金显得尤为关键。如何提高镁合金的高温性能一直是镁合金研究的主要方向之一。

国际上耐热镁合金的研究始于 20 世纪中期，当时的应用目标是航空工业，主要是飞机发动机部件、传动系统部件，然后逐渐扩展到了飞机其他零部件和汽车发动机及传动部件上。经过数十年的发展，耐热镁合金的研究取得了长足的进步，如合金设计理论逐渐完善，形成了以通过添加稀土、碱土、Si 以及其他元素进行合金化和形成热稳定性高的强化相来提高镁合金耐热性能的设计思想，进而发展出了一系列耐热镁合金体系；研究并解决了耐热镁合金材料及部件的制备及加工技术，探索并掌握了影响耐热镁合金材料室温和高温力学性能的各种因素及作用机理；一批耐热镁合金材料得到了成功的应用。这些成果极大地推动了耐热镁合金的工业化应用。

作者近年来在广泛开展镁合金的塑性变形理论、制备与加工新技术研究的同时，也开展了耐热镁合金材料的研究工作。在研究过程中，作者深切感到耐热镁合金的研究涉及很多重要的理论问题，急需一本能够系统阐述耐热镁合金相关基础理论和制备、加工技术方面的著作。目前，国内外尚未见此类似著作。鉴于此，作者编著了本书。作者曾主编过《镁合金》和《变形镁合金》两书（化学工业出版社出版），对镁合金的发展历史、合金体系、制备及加工技术、塑性变形理论等进行了系统的介绍，但基本上未涉及耐热镁合金的内容。作者在研究过程中收集了大量的耐热镁合金方面的文献资料，通过系统的整理，获得了很多有益的信息。经过大量复杂、系统而细致的工作，书稿终于完成。

全书共分 8 章，第 1 章是耐热镁合金的概论，主要介绍耐热镁合金的发展历史、研究现状，耐热镁合金的开发思路和设计原则等。第 2 章系统而全面地介绍了

耐热镁合金理论基础，包括高温塑性变形（蠕变）机理、耐热镁合金相图、合金中的相形成规律与特点、高温强化机制、合金元素对材料高温性能的影响规律及其机理。第3章全面介绍了耐热镁合金的分类、牌号及性能。第4章介绍了耐热镁合金的各种制备技术，包括合金熔炼技术、铸造成形技术、压铸技术、注射成形、快速凝固和喷射沉积技术。第5章全面介绍了镁基复合材料，包括镁基复合材料的类型、制备方法及性能。第6章探讨了耐热镁合金的塑性变形问题，包括塑性变形机理、影响变形过程的因素及作用机理、塑性变形对合金热稳定性的影响、回复和再结晶、耐热镁合金的高温蠕变性能等。第7章介绍了耐热镁合金的热处理理论与工艺，包括扩散和再结晶问题，固溶与时效过程中合金相特点的演变规律、机理及控制方法，热处理工艺等。第8章则全面介绍了耐热镁合金的应用情况。

本书的内容新颖、理论性和工艺性均很强。例如，本书首次系统总结了耐热镁合金的相关理论，介绍了一些耐热镁合金的设计新思想，这些内容对新型耐热镁合金和其他耐热合金材料的研制均有十分重要的指导意义。书中给出了大量的耐热镁合金相图、力学性能数据、工艺条件参数等，这对耐热镁合金的研究具有重要的参考价值。本书的理论与技术结合紧密，具有很强的实用性。

作者在编著本书时参考了大量的中外文献资料，在此谨向这些作者表示由衷的谢意。同时，在书稿整理过程中得到了湖南大学材料学院的陈刚教授、高文理副教授，研究生王群、郝亮、仇治勤、王凯等人的大力协助，本书的出版得到了化学工业出版社的大力支持，在此一并表示谢意！

作者衷心希望本书能够对从事镁合金研究、开发、生产和应用的教师、科研人员、研究生提供有益的帮助，对我国耐热镁合金材料技术的发展起到一定的推动作用。

由于编著者的学术水平有限，书中难免出现一些疏漏，殷切期望广大读者批评指正！

陈振华

2006年11月

欢迎订购冶金与金属类图书

书号	书 名	开本	装订	定价/元
8929	金属强化原理与应用	大 32	平	35
8661	钢铁零件制造与热处理 100 例	大 32	平	28
8577	铝加工生产技术 500 问	大 32	平	45
8437	实用轻金属材料手册	大 32	平	38
8198	一维铜锌铝纳米复合材料	大 32	平	29
8492	铜冶炼技术	大 32	平	35
9198	金属材料先进制备技术	16	平	35
7183	固体物理导论(翻译原著第八版)	16	平	58
4183	有色金属——冶金、材料、再生与环保	16	平	70
5465	不锈钢焊接冶金	B5	平	40
6408	钛与钛合金	B5	平	58
7659	镁冶炼与镁合金熔炼技术	16	平	35
6987	变形镁合金	B5	精	50
5483	镁合金	B5	精	66
6499	钢铁热处理实用技术	大 32	平	20
6641	材料表面强化技术	16	平	55
5435	特种粉体	16	平	65
7658	有色金属熔炼与铸锭	B5	平	35
7689	金属爆炸复合与物理冶金	大 32	平	35
	金属表面技术丛书			
7055	水溶液沉积技术	大 32	平	20
6976	表面熔融凝固强化技术——热喷涂与堆焊技术	大 32	平	35
7752	表面淬火技术	大 32	平	22
8274	化学热处理技术	大 32	平	35
8105	金属材料焊接基础	大 32	平	38
5231	材料表面涂层防火阻燃技术	16	平	62

邮购电话：010-64518888，64519686，64518899

邮购地址：北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011

详情及相关图书信息请浏览：<http://www.cip.com.cn>

注：如有写书意愿，欢迎与责编联系：丁尚林 010-64519279，E-mail: dsl@cip.com.cn

目 录

第 1 章 耐热镁合金概论	1
1.1 耐热镁合金的发展历史	1
1.2 耐热镁合金的研究现状	4
1.2.1 耐热镁合金的制备与塑性变形	4
1.2.2 耐热镁合金的热处理	8
1.3 耐热镁合金的设计与开发	9
1.3.1 耐热镁合金设计与开发的一般原则	9
1.3.2 耐热镁合金系	10
1.4 耐热镁合金的应用	17
1.4.1 耐热镁合金在汽车行业的应用	17
1.4.2 耐热镁合金在动力系统领域的应用	19
1.4.3 耐热镁合金在航空航天及军事领域的应用	20
1.4.4 耐热镁合金在其他行业中的应用	21
1.5 耐热镁合金的发展趋势	21
1.5.1 耐热镁合金的理论研究	21
1.5.2 提高耐热镁合金性能, 拓展耐热镁合金应用领域	23
1.5.3 耐热镁合金成形性能和工艺的研究	23
1.5.4 环保	23
参考文献	24
第 2 章 耐热镁合金理论基础	29
2.1 引言	29
2.2 镁合金高温塑性变形(蠕变)机理	29
2.2.1 蠕变曲线与蠕变速率	30
2.2.2 蠕变机制	33
2.2.3 镁及镁合金的高温变形特点与蠕变行为	43
2.3 耐热镁合金相图	49
2.3.1 Mg-RE 二元相图	49
2.3.2 Mg-RE-X 三元相图	78
2.3.3 Mg-碱土相图	87
2.3.4 其他相图	90

2.4	耐热镁合金中的相形成规律与特点	100
2.4.1	稀土金属在 Mg 中的固溶度规律	100
2.4.2	Mg-RE 系统中化合物相的比较	104
2.4.3	Mg-RE 化合物的晶格参数	106
2.4.4	富 Mg 相区中无变度平衡特征的规律性变化	107
2.5	镁合金高温强化机制	109
2.5.1	组织强化	109
2.5.2	固溶强化	112
2.5.3	析出强化	112
2.5.4	镁基复合材料	113
2.5.5	准晶强化	115
2.6	合金元素对镁合金高温性能的影响	116
2.6.1	稀土元素 (RE) 的热力学特性	116
2.6.2	耐热镁合金稀土相的结构	116
2.6.3	稀土镁合金的耐热机理	117
2.6.4	加入碱土元素提高镁合金耐热性能的机理	133
2.6.5	其他元素的影响	137
	参考文献	144
第 3 章	耐热镁合金的分类、牌号及性能	149
3.1	耐热镁合金的分类与牌号	149
3.1.1	耐热镁合金的分类	149
3.1.2	耐热镁合金的牌号	162
3.2	耐热镁合金的性能	172
3.2.1	室温力学性能	172
3.2.2	高温力学性能和蠕变性能	180
3.2.3	疲劳性能	202
3.3	稀土对耐热镁合金力学性能的影响	203
3.3.1	二元稀土耐热镁合金的力学性能	203
3.3.2	合金元素对稀土耐热镁合金力学性能的影响	214
	参考文献	225
第 4 章	耐热镁合金的制备技术	230
4.1	镁合金的熔炼	230
4.1.1	原材料与回炉料	230
4.1.2	熔炼炉、坩埚和常用熔炼浇注工具	232
4.1.3	镁合金熔体的保护	234
4.1.4	镁合金熔体的净化处理	241
4.2	镁合金的铸造	247
4.2.1	砂型铸造	247

4.2.2	金属型铸造、低压铸造和精密铸造	255
4.2.3	压铸	267
4.3	镁合金的注射成形	289
4.3.1	触变注射成形机和附加设备	290
4.3.2	镁合金注射成形工艺	291
4.3.3	镁合金注射成形模	291
4.3.4	镁合金注射成形部件的特点	292
4.3.5	镁合金注射成形的缺陷和改良对策	293
4.3.6	镁合金注射成形新技术	293
4.4	镁合金的快速凝固和喷射沉积	296
4.4.1	镁合金的快速凝固方法	296
4.4.2	快速凝固镁合金的后续成形	300
4.4.3	快速凝固耐热镁合金的特征	302
4.4.4	快速凝固耐热镁合金	307
4.4.5	快速凝固耐热镁合金高温力学性能和蠕变特性	313
	参考文献	318
第5章	镁基复合材料	322
5.1	引言	322
5.2	镁基复合材料的分类	322
5.3	常用镁合金基体的类型及性能	323
5.4	增强体的类型及基本性质	323
5.4.1	颗粒增强体的类型及性能	324
5.4.2	纤维增强体的类型及性能	324
5.4.3	晶须增强体的类型及性能	326
5.5	镁基复合材料的制备方法	327
5.5.1	铸造冶金法	327
5.5.2	粉末冶金法	337
5.5.3	喷射沉积法	340
5.5.4	原位合成法	342
5.6	铸造镁基复合材料的组织与力学性能	345
5.6.1	铸造镁基复合材料的组织特征	345
5.6.2	铸造镁基复合材料的常温力学性能	349
5.6.3	铸造镁基复合材料的高温力学性能	352
5.7	粉末冶金镁基复合材料的组织与力学性能	357
5.7.1	粉末冶金镁基复合材料的组织特征	357
5.7.2	粉末冶金镁基复合材料的常温力学性能	359
5.7.3	粉末冶金镁基复合材料的高温力学性能	362
5.8	原位合成镁基复合材料的组织与力学性能	363

5.8.1	原位合成镁基复合材料的类型及组织特点	363
5.8.2	原位合成镁基复合材料的常温力学性能	365
5.8.3	原位合成镁基复合材料的高温力学性能	366
5.8.4	Mg ₂ Si/Mg 原位合成镁基复合材料的组织与力学性能	369
5.9	镁基复合材料的蠕变行为	369
5.9.1	金属基复合材料的蠕变	369
5.9.2	镁基复合材料的蠕变	373
5.10	镁基复合材料的超塑性	379
5.11	镁基复合材料的摩擦磨损特性	384
5.12	镁基复合材料的阻尼特性	392
5.13	镁基复合材料中的界面问题	393
5.13.1	镁基复合材料的界面类型与界面结构	394
5.13.2	镁基复合材料的界面稳定性	399
5.13.3	镁基复合材料的界面浸润与界面反应控制	399
5.14	镁基复合材料的研究热点及应用	402
	参考文献	403
第6章	耐热镁合金的塑性变形	411
6.1	塑性变形坯料的制备	411
6.2	镁合金的塑性变形机理	412
6.3	耐热镁合金的塑性变形	414
6.3.1	合金元素对耐热镁合金塑性变形的影响	414
6.3.2	塑性变形对耐热镁合金组织稳定性与力学性能的影响	431
6.3.3	耐热变形镁合金的高温蠕变	446
	参考文献	456
第7章	耐热镁合金的热处理	459
7.1	镁合金中的扩散	459
7.2	镁合金的再结晶	462
7.3	镁合金的时效析出	466
7.3.1	Mg-RE 合金固溶体分解过程的表征	467
7.3.2	稀土元素对 Mg-RE 合金固溶分解动力学的影响	470
7.3.3	温度对固溶体分解动力学的影响	479
7.3.4	晶粒尺寸及过饱和度对固溶分解动力学的影响	482
7.3.5	Mg-RE 固溶体分解过程中的相转变	483
7.3.6	三元稀土镁合金的固溶分解	494
7.3.7	固溶冷却速度及等温时效过程与 Mg-RE 固溶体 分解抗力的关系	497
7.3.8	Mg-RE 合金时效后的回复	499
7.3.9	时效	502

7.4 热处理工艺	503
7.4.1 退火	504
7.4.2 固溶处理和时效	504
参考文献	505
第8章 耐热镁合金的开发与应用	508
8.1 耐热镁合金的应用概论	508
8.2 耐热镁合金在航空、航天中的应用	512
8.2.1 耐热镁合金在航空中的应用	512
8.2.2 耐热镁合金在国内航空工业中的应用	515
8.3 耐热镁合金在汽车工业中的应用	519
8.3.1 镁合金在汽车工业中的应用历史	519
8.3.2 耐热镁合金在汽车中的应用	522
8.4 耐热镁合金在武器装备中的应用	530
8.5 耐热镁合金在电子产品及其他民用领域中的应用	531
8.6 结语	532
参考文献	533

第 1 章 耐热镁合金概论

1.1 耐热镁合金的发展历史

金属镁及其合金是目前可应用的最轻的金属结构材料，它具有密度低、比强度和比刚度高、比弹性模量高、阻尼减振性能优异、导热性好、电磁屏蔽效果佳、机加工性能优良、零件尺寸稳定、易回收等优点，在航空、航天、汽车、计算机、通信和家电等行业已有多年的应用历史^[1]。尽管如此，由于受材料制备、加工技术、抗腐蚀性能以及价格等因素的制约，镁合金的应用量远远落后于钢铁和铝合金。目前从全球镁合金的研究开发情况来看，发展方向有以下四个（图 1-1）^[2]。

- ① 以追求轻量化（高比强度）的室温用镁合金为研究目标，从 Mg-Al-Mn 合金发展到 Mg-Li-X 系合金。
- ② 采用喷射沉积和热机械处理等工艺细化合金晶粒组织，研制高延展性镁合金，如 Mg-Si、Mg-Al-Ca（RE）、Mg-Li-X 合金。
- ③ 研制高模量和高强度的颗粒或短纤维增强镁基复合材料的研制。
- ④ 研制高温性能优异的耐热镁合金，如从 Mg-Al-Si 和 Mg-Al-RE 合金到 Mg-

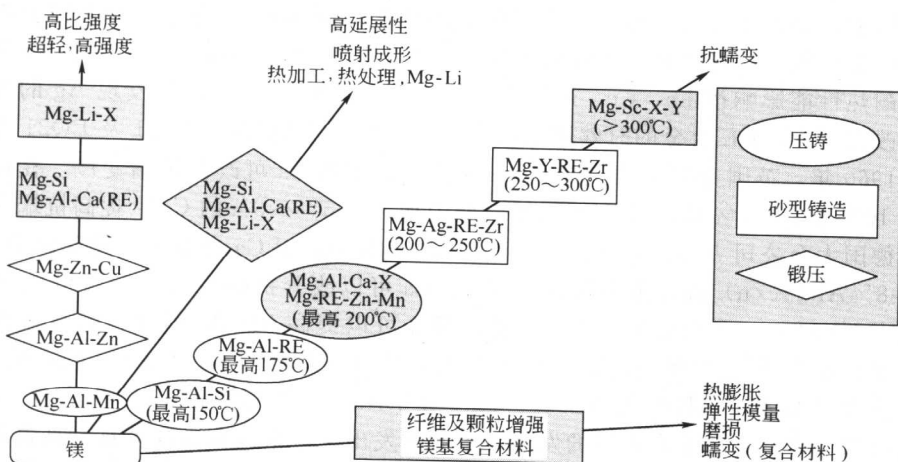


图 1-1 镁合金的研发方向^[2]

Sc-X-Y 系合金的开发。

当今世界, 能源和环境问题日益成为人们关注的焦点。为了降低能耗, 减轻汽车尾气造成的环境污染, 设法采用轻量化材料以减轻汽车车身重量已成为世界各大汽车厂商极力追求的目标之一。因此, 作为最轻的结构材料, 镁合金的研究和应用越来越受到工业界的关注。虽然镁合金的室温性能优异, 但是在温度超过 120°C 时, 蠕变强度会随温度升高而大幅度下降, 其应用受到了极大的限制。

镁合金耐热性差是限制其应用的主要问题之一, 提高耐热性能可以扩大其应用范围。为此, 世界各国开展了大量的研究工作^[3~6]。耐热镁合金的研究始于 20 世纪中期, 当初应用的目标是航空工业产品。随着世界汽车工业的迅猛发展, 现在国内外耐热镁合金的应用对象主要是轿车/微型车的发动机及其传动机构零部件, 如变速箱壳体、汽缸体、汽缸盖、进/排气管等。这些部件要求所使用的材料应满足如下要求: 工作温度高于 120°C , 应力范围为 $35\sim 70\text{MPa}$, 室温延伸率 $>3\%$, 耐腐蚀和加工性能良好, 易回收。早期的耐热镁合金使用温度可达 200°C 以上, 但是却不适用于汽车产品, 其主要原因是这些合金中都加入了一定量价格昂贵的合金元素 (如 Nd、Ag、Th 等), 致使合金的成本过高, 难以为汽车工业所接受。此外, 这些合金的工艺性能, 尤其是铸造工艺性能也不适合于大批量、高度自动化生产的汽车零件。因此, 研制和开发高性能、低成本的汽车耐热 (抗高温蠕变) 镁合金已成为近十年来镁合金领域令人关注的焦点^[7]。

耐热镁合金的研究是从稀土镁合金开始的, 在 20 世纪 30 年代人们就发现在镁铝合金中加入稀土元素可以提高合金的高温性能^[8]。1937 年 Haughton 和 Prytherch^[9] 首先报道了一种新型的高温抗拉伸 Mg-Ce 合金。1947 年 Sauerwald^[10] 发现在 Mg-RE 合金中加入 Zr 可以细化合金的晶粒, Zr 在不含 Al、Mn 的 Mg-RE 合金中可与 Zn、Ag、RE、Th 等合金元素一同加入, 从而导致了 EK 型 (Mg-RE-Zr) 镁合金系列的开发。研究还发现含钹的混合稀土比含铈的混合稀土更能提高铸造镁合金的性能, 加入少量的锌可改善合金的室温性能, 而 Mg-Zn 合金中加入稀土则改善了铸造性能和蠕变抗力, 但降低了抗拉强度。1949 年, Leontis^[11] 发现稀土对镁合金耐热性能影响按 La、Ce、Nd 序列提高。1959 年 Payne 等^[12] 发现 Ag 的加入明显改善了 Mg-RE 合金的时效硬化效应, 由此开发了 QE22、QE21 及 EQ21 等合金。1960 年, 英国专利^[13] 报道在 Mg-Al 合金中添加 Ca 可改善抗蠕变性。在最多含有 $10\%\text{Al}$ 、 $0.5\%\text{Mn}$ 、 $4\%\text{Zn}$ 的镁合金中加入 $0.5\%\sim 3\%$ 的 Ca 会提高抗蠕变性能。德国大众公司^[14] 在 20 世纪 70 年代尝试使用 Mg-Al-Ca 合金, 并发现向 AZ81 (Mg-8%Al-1%Zn) 镁合金中加入大约 $1\%\text{Ca}$ 可以改善抗蠕变性。1972 年有研究表明^[15] 向 Mg-Al 合金中加入 1% 的混合稀土可以提高 Mg-Al 基合金的抗蠕变性能, 尤其是当 Al 含量低的时候 (小于 4%), 从而开发出了含有 $2\%\sim 4\%\text{Al}$ 的 AE 系列合金 (AE41, AE42 和 AE21)。1979 年 Drits^[16] 发现添加 Y 对镁合金产生了有利影响。这是一项非常重要的发现, 由此开发出了一系列在高温下具有高强及高抗蠕变性能的含钹及含钷合金^[17]。WE 型合金具有优异的耐蚀性, 该合金含 $4.75\%\sim 5.5\%\text{钷}$ 、 $1.5\%\sim 2\%\text{钹}$ 、 $0.4\%\sim 1.0\%\text{铈}$ 以及 2% 重稀土元素。钷常以

富钇混合稀土的形式加入,其中约含75%钇,其余为重稀土。与纯钇比较,加入此种混合稀土不会影响合金中的沉淀序列,但使其强度稍有下降。在室温及高温下,WE54合金的抗拉强度、疲劳强度及蠕变强度均优良且可与铸造铝合金相媲美。WE43合金中的钆及钆含量稍低,使强度性能略有下降,但可满足使用要求的延展性^[18]。与其他镁合金相比,WE43合金的力学性能是非常优异的,被用于赛车及航空如Mc Donnell Douglas MD500直升飞机的变速器壳体中^[19]。

有些学者研究了含钐(Sm)、钆(Gd)及重稀土金属的镁合金。对重稀土金属来说,除铒(Er)和镱(Yb)外,在镁中溶解度大约为10%。合金中加入钆和镱(Dy)后可获得优异的力学性能,但要求加入量在10%以上^[16]。Neite等人认为^[20],钐在镁中最大固溶度为5.7%,具有很好的固溶强化和沉淀强化效果。而重稀土元素从钆(Gd)到镱(Yb)需要固溶10%以上才能达到同样的强化效应。20世纪80年代后期,道尔镁业公司^[21]研究了Mg-Al-RE合金,证明了AE42合金比其他AE合金有更稳定的性能。

20世纪90年代以来,镁合金在汽车和动力系统等领域的应用日益受到重视,并相继开发了一批使用温度可达200℃以上的抗蠕变耐热镁合金。这些合金可分为压力铸造和重力(或低压)铸造耐热镁合金两大系列。压力铸造Mg-Al-Si(AS)合金是发展最早的汽车用耐热镁合金之一,由Volkswagen公司于20世纪70年代研制成功。在Mg-Al合金中添加Si后,可形成密度低、熔点高、硬度高和热膨胀系数低的Mg₂Si相,从而显著提高镁合金的耐热性能。但Si的加入无法抑制Mg₁₇Al₁₂相的形成,因此在AS合金中存在Mg₂Si和β-Mg₁₇Al₁₂两种析出相。在AS合金中添加微量稀土元素后,对合金的耐热性能无明显影响,但可提高合金的耐蚀性能。在汽车和动力系统用压力铸造耐热镁合金中,Mg-Al-RE合金同样占据了非常重要的地位。由于RE可与Al之间形成热稳定性高的Al-RE金属间化合物相,并充分抑制β相的形成,因此该类合金具有比AS合金更优异的耐热性能。Polmer等人认为^[22]Mg-Al-RE合金仅适合于压力铸造,因为当冷却速度低时易形成粗大的Al₂RE相。

为了降低耐热镁合金的成本,用Ca、Sr等碱土元素来代替传统的RE元素的工作得到了极大的重视。早在1960年,英国专利就报道了微量Ca可显著提高Mg-Al合金的蠕变强度^[13]。20世纪70年代,Volkswagen公司在AZ81合金中添加1%Ca后使合金的蠕变强度得到了明显的改善^[14]。

20世纪90年代,加拿大镁技术研究所(ITM)^[23]再次对Mg-Al-Ca合金系进行了研究,发展了AX51(Mg-5%Al-0.8%Ca,X代表Ca)合金,它的抗蠕变性与AE42相似,耐腐蚀性与AZ91D相似。美国IMRA公司^[24]为了提高AX51合金的可铸性,发明了ZAX合金(Mg-Zn-Al-Ca合金),其可铸性与AZ91D合金相近。有些研究使用Sr来代替合金中的RE,加拿大诺兰达公司^[25]研制的AJ51X(Mg-5%Al-1.8%Sr)合金比常规铸镁合金有更好的高温拉伸性能和抗蠕变性能。Hydro Magnesium公司通过向AS21合金中加Ca来对其进行调整,得到了AS21X合金,其耐腐蚀性可与AZ91D合金相媲美,而抗蠕变性和其他力学性能相对于

AS21X 合金来说没有任何损失。在 Mg-Al 合金中同时添加微量 RE 和碱土元素后,合金的耐热性能可得到进一步的提高,这些合金的显微组织具有 Mg-Al-RE 和 Mg-Al-Ca 合金的特征^[26]。

为了提高镁合金的室温和高温力学性能,人们还开发了一系列 Mg-Zn 合金,最典型的耐热镁合金是 ZE53 合金 (Mg-5.5%Zn-3%RE),该合金具有优异的耐热性和可铸造性。进一步开发的合金还有 ZC63、ZC62、ZC71 合金 (Mg-6%Zn-2.7%Cu-0.5%Mn, Mg-6.6%Zn-1.1%Cu-0.5%Mn 合金等)^[27,28]。另外,Beer 等人^[27]试图开发一种可用于发动机活塞的高温 Mg-Si 合金。所研究的合金含 (10~50)% (体积) Mg₂Si 相 (该化合物的熔点为 1085℃),可作为耐热镁合金强化相使用。虽然高的液相线温度促进初晶 Mg₂Si 枝晶的形成,但是含稀土的孕育剂可使 Mg₂Si 晶体均匀分布。进一步加入铝可强化镁基体并改善高温下的工艺性能。含 10%Si 的镁合金的弹性模量及热膨胀系数与普通铸造铝合金的相当,可在 300℃ 以下使用^[29]。

近年来,采用快速凝固形成准晶相来提高镁合金的耐热性能也是一种耐热镁合金的制备方法。利用准晶强化合金的主要实例有以 Mg-Al-Zn 三元准晶相强化的 ZA85 合金^[30]和以纳米准晶相强化的 Mg-Zn-Y 合金^[31]。文献 [32] 中报道, Mg-Al-Zn 合金经过快速凝固工艺处理后可获得准晶相。有研究表明, Mg-5.5%Zn-1.5%Y-1%Ce (-1%Zr) 合金急冷薄带经过粉碎和在 573K 挤压成形后,其微观组织为在镁固溶体基体中均匀分布着 W 相 (Mg₃Y₂Zn₃) 和稳定准晶相 (Zn₆₀Mg₃₀Y₁₀),其抗拉强度高于 590MPa,伸长率高达 17%,并可以在 523K 以下使用^[33]。

从耐热镁合金的发展历史可以看出,稀土镁合金是耐热镁合金研发的主要方向,但由于稀土元素成本过高而限制了耐热镁合金的发展,并且稀土元素难于回收,有碍于环境保护,因此通过添加碱土和其他元素以减少耐热镁合金中稀土元素的含量成为了耐热镁合金的主要发展方向。发展性能更好、成本更低的耐热镁合金是当今耐热镁合金的发展重点。

1.2 耐热镁合金的研究现状

1.2.1 耐热镁合金的制备与塑性变形

1.2.1.1 铸造

一些耐热镁合金的制备方法以砂型铸造为主,另一些则以压铸为主。压铸和金属型铸造过程是非平衡凝固过程,易形成非平衡组织。例如, Mg-Al 系合金经过非平衡凝固后,在 Mg 中铝呈过饱和固溶状态,在高温下以 Mg₁₇Al₁₂ 相的形式析出,导致合金高温力学性能恶化。与金属型铸件相比,压铸镁合金的组织更为细小,且偏离平衡态的程度较大,从而二者的蠕变特性存在差异。对金属型铸造和压铸 AZ91D 合金的蠕变特性研究表明,两种合金在 120℃ 和 180℃ 下都是不稳定的,且在相同的温度和载荷作用下压铸合金的最低蠕变速率比金属型铸造合金的高很

多^[34]。气孔的存在和晶界滑移可以看作压铸镁合金最低蠕变速率较高的根本原因。目前,关于压铸镁合金的蠕变机理主要存在以下两种观点^[35]:其一为晶界滑移是压铸镁合金在应力低于60MPa时控制速率的蠕变机制,有观点认为, $Mg_{17}Al_{12}$ 相熔点低(约437℃),位于晶界处,其软化导致晶界滑移甚至在150℃以下也会出现这种现象,也有观点认为,蠕变过程中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的非连续析出激活晶界滑移;其二为位错蠕变是压铸镁合金控制速率的蠕变机制,由于压铸是一种工业化生产方法,因此目前耐热镁合金压铸产品仍然占很大比例,特别是应用在汽车上的耐热镁合金因为其工作温度在120℃左右,需求量大,因此汽车用镁合金产品仍以铸件件为主。

目前,USCAR和EUCAR等汽车合作伙伴已着手对各种压铸耐热镁合金的性能进行综合评估,评估指标包括拉伸和压缩蠕变强度、应力松弛、耐腐蚀性、压铸性能、制造成本等^[36~38]。但由于现有资料的限制,目前尚难以完整、准确地做出系统的评估。可以预计,系统的评估工作将成为现阶段的焦点之一,其成果对促进耐热镁合金的应用具有十分重要的意义。耐热镁合金的压铸性能是另一值得关注的重点。一般说来,小的表面张力、低的液相线温度、良好的流动性、强的抗热裂倾向能力以及合适的润湿性是改善压铸性能的关键因素。在Mg-Al基合金中,提高Al含量可降低液相线并改善液态金属的流动性,从而使合金的压铸性能得到提高,而在一定程度上适当提高压铸温度也可获得同样的效果。此外,增大合金的凝固区间(固液两相区)有利于消除冷隔等缺陷,能降低合金导热性的元素也对压铸性能有利。

压铸镁合金因生产效率高、成本相对较低而在传统汽车等领域获得了较广泛的应用。自2001年以来,重力铸造和低压铸造镁合金也获得了长足的发展。发展重力铸造镁合金的最大优势在于对合金的铸造性能无特殊的要求,可适用的合金系和合金成分也更加灵活多样。纯镁的蠕变强度很低,但镁合金业已被成功地应用于对高温性能要求苛刻的航空领域,稀土镁合金的“最高使用温度”(一般定义为材料承受69MPa载荷并持续100h仍不发生断裂的最高温度)可达343℃,高于常规铝合金的288℃。重力铸造和低压铸造耐热镁合金在传统上大多应用于航空领域,最经典的合金系为WE43和WE54等。这些合金中通常都不含Al元素,并往往通过添加微量Zr元素来细化晶粒。由于合金中不含Al,因此铸造组织中不存在对耐热性能不利的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相,析出相以 $Mg_{14}Nd_2Y$ 、 $Mg_{12}NdY$ 和 Mg_9Nd 等为主,合金具有优异的室温和高温力学性能。迄今为止,在汽车领域应用最广的重力铸造镁合金是Mg-Zn-RE系(ZE和EZ)。此外,Mg-Zn-Cu和Mg-Zn-(Ca,Sr)等合金也被广泛用于重力铸造领域^[36~38]。

几乎所有的重力铸造镁合金中都含Zr。Zr是良好的晶粒细化剂,但为了获得好的晶粒细化效果,必须使其充分溶解于镁熔体中,因此含Zr镁合金的熔炼温度通常需控制在770~800℃。过高的熔炼温度不仅容易使熔体氧化,还易造成Y、Nd、Gd等稀土合金元素的烧损。此外,现有的熔炼技术使镁合金的熔炼局限在容量为300kg以下的小坩锅中进行,生产效率相对较低^[39]。目前,重力铸造和低压