

特约专栏

高性能镁合金研究及应用的新进展

丁文江^{1,2}, 吴玉娟^{1,2,3}, 彭立明^{1,2}, 曾小勤^{1,2}, 林栋樑^{1,2}, 陈彬^{1,2}

(1. 上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(3. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 镁合金作为21世纪的绿色环保工程材料之一, 近年来已成为全球学术界的一个研究热点, 并越来越受到工业界的重视。主要综述了高性能镁合金的研究进展和应用现状, 主要介绍了阻燃镁合金、低成本高强度铸造镁合金以及高强高韧高温变形镁合金研究及应用的新进展。此外, 还介绍了镁合金成形加工技术方面的研究成果。最后, 展望了高性能镁合金的发展趋势。

关键词: 阻燃镁合金; 高强高韧镁合金; 成形技术; 研究开发; 应用; 发展趋势

中图分类号: TG146.2⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)08-0037-09

Research and Application Development of Advanced Magnesium Alloys

DING Wenjiang^{1,2}, WU Yujuan^{1,2,3}, PENG Liming^{1,2},
ZENG Xiaoqin^{1,2}, LIN Dongliang^{1,2}, CHEN Bin^{1,2}

(1. National Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(2. The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Acting as green environmental-protective engineering materials in the 21st century, magnesium (Mg) alloys are focused in the global academe and paid much attention in industry. In this paper, the current research development and application status of advanced Mg alloy are reviewed. It is emphasized that the research and application development of advanced Mg alloys including ignition-proof Mg alloy, low cost high-strength cast Mg alloy, and high-strength and high-toughness Mg alloy deformed at elevated temperatures. Moreover, the achievement in forming technology is also concerned. At last, the development trend of advanced Mg alloy is proposed.

Key words: ignition-proof Mg alloy; high-strength and high-toughness Mg alloy; forming technology; research development; application; development trend

1 前言

镁合金是实际应用中最轻质的金属工程结构材料。纯镁的密度为1.74 g/cm³, 约为铝合金的2/3, Zn合金的1/3, 钢铁的1/4。镁合金由于具有密度低, 比强度、比刚度高, 电磁屏蔽能力强, 减震性能好, 资源丰富, 尺寸稳定, 阻尼性、铸造性能、切削加工性能优良及易回收, 无污染等一系列优点, 被誉为“21世纪绿色环保工程材料”之一而日益受到人们的广泛关注^[1~4]。近年

来, 镁合金在世界范围内的年增长率高达20%, 应用前景十分可观^[2]。在十五期间, 我国在攻关计划和863计划中相继启动了相关镁合金材料开发及产业化工作, 有效地推动了我国镁合金的应用。

目前, 镁合金由于在实现轻量化、降低能源消耗、减少环境污染等方面具有显著作用, 在汽车、国防军工、航空航天、电子、机械等工业领域以及家庭用品和运动器材等领域正得到日益广泛应用。在国防军工领域, 已应用于制造飞机、导弹、飞船、卫星、轻武器等重要武器装备零件^[3~4], 特别是我国目前大飞机、绕月飞行器、高速轨道交通、电动汽车等大型工程项目的启动, 对镁合金的应用前景非常可观, 同时对镁合金的性能也提出了更高要求。

然而, 近年来镁合金的应用广泛性仍远不如铝合

收稿日期: 2010-07-29

基金项目: 国家自然科学基金(50471015, 50971089); 国家863计划重点项目(2009AA033501); 中国博士后科学基金项目(20090460615)资助

通信作者: 丁文江, 男, 1953年生, 教授, 博导

金,究其原因主要是目前的镁合金还存在着显著的缺点:①绝对强度仍然偏低,尤其是高温力学性能较差,当温度升高时,它的强度和抗蠕变性能往往大幅度下降;②室温塑性低、变形加工能力较差;③化学活性高、易于氧化燃烧、使其熔炼加工困难;④抗腐蚀性差,缺乏有效和积极的腐蚀防护途径。因此,发展高性能镁合金及其成形加工技术等是最近 20 年镁合金研究的重要课题。

与 Mg-Al 和 Mg-Zn 合金系相比,稀土(Rare Earth, RE)镁合金系则成为另一个越来越受到重视的镁合金系。除具有镁合金的固有优点外, Mg-RE 合金同时还具有高温强度高、优良的抗蠕变性能和耐热性能以及良好的塑性和耐腐蚀性等新特点,因此,在工业应用中很有发展前途。

本文将主要综述近年来国内外在高性能镁合金,尤其是 Mg-RE 合金的研究及应用方面的新进展。

2 高性能镁合金的研究

2.1 阻燃镁合金

目前,镁合金燃烧的两个主要方面是熔炼和浇注过程中的燃烧,根据要求不同,所采用的阻燃方法亦不相同。主要的阻燃方法有:①熔剂保护法;②气体保护法;③合金化阻燃法。

镁合金在熔炼浇注过程中容易发生剧烈的氧化燃烧。实践证明,熔剂保护法和气体保护法(SF_6 , SO_2 , CO_2 , Ar 等)是行之有效的熔炼过程中的阻燃方法,但它们在应用中会产生严重的环境污染、降低合金性能并加大设备投资。压铸过程中,针对镁合金浇注过程中的易燃、易氧化,国外最早采取的方式是采用真空压铸技术,用于隔绝镁与氧发生反应的条件。然而,真空压铸存在以下问题:生产成本增加;零件尺寸受限制(必须是薄壁件);产品容易出现铸造缺陷(热节部位易产生缩孔)。生产镁合金的常用设备是热室压铸机,但是,针对我国目前大多数压铸机均为普通冷室压铸机的情况,解决镁合金冷室压铸机的技术关键——自动浇铸机构,从而更好地达到阻燃效果,是普通冷室压铸机生产的一个发展方向,也势必会促进压铸镁合金件在我国的应用。

因此,寻找其它保护路径已经成为镁合金先进熔炼技术的重要研究方向。其中,通过加入合金元素,使镁合金表面生成致密的保护性氧化膜,以提高镁合金的燃点,从而阻止镁合金氧化燃烧,实现在大气中直接熔炼和加工,是解决镁合金熔炼保护的另一条途径。

经过半个多世纪,国内外材料界从阻燃效果出发,相继研制和开发了多种阻燃镁合金,如添加 Ca, Be,

Bi, Zn 和 RE 等合金化元素。丁文江和曾小勤等经过多年的研究,针对镁合金熔炼易燃问题,系统研究了镁的高温氧化特性^[5]、镁熔体与大气的相互作用,提出了合金化阻燃的思路^[6]。通过添加微量 Ca, Be, RE 等表面活性元素的技术路线,开发了能够在大气中直接熔炼的压铸阻燃镁合金及其熔炼和压铸工艺^[7]、耐热压铸阻燃镁合金及其熔炼和压铸工艺^[8]、铸造阻燃镁合金及其熔炼和压铸工艺^[9]以及塑性变形阻燃镁合金及其熔炼和塑性变形工艺^[10]。

目前许多研究者发现 RE 添加到镁合金中不但可以很好地改善其力学性能,而且还具有良好的阻燃作用,这主要是因为 RE 作为表面活性元素,富集于镁合金表面,阻碍了镁与氧的接触。稀土阻燃镁合金的研究正在兴起。

Ravi Kumar N V 等人^[11]在对纯镁, AZ91 (Mg-9Al-0.9Zn-0.18Mn)(质量百分数,下同)和 WE43 合金 (Mg-4Y-RE-0.6Zr)进行阻燃比较试验时发现:Y 可以起到良好的阻燃效果,使 WE43 合金的燃点最高可达 750 °C。

作者^[10]等开发的 Mg-Al-Zn-RE-X 系阻燃镁合金,在大气中直接熔炼、铸造、加工和热处理。将镁合金的燃点从 520 °C 大幅度地提高到大于 800 °C,而力学性能与 AZ91D 镁合金相当($R_m = 180 \sim 250$ MPa, $R_{p0.2} = 90 \sim 110$ MPa, $A = 2\% \sim 10\%$)。到目前该类合金已成功应用到工业生产,并生产出了轿车变速箱壳盖、手机壳体以及 3C 产品外壳的镁合金产品。邹永良等^[12]研究了添加混合稀土的阻燃技术。当混合稀土的加入量为 0.12% 时,燃点可以从 654.5 °C 提高至 820 °C,混合稀土对镁合金的阻燃效果要比纯稀土的阻燃效果好。

综上所述,合金化阻燃镁合金无疑具有显著的优势。不仅能够合金熔炼浇注过程中阻燃,而且对成形件后续的热处理和机加工过程中以及镁合金产品零件暴露在空气中都起到阻燃或防氧化的作用。同时对环境也不会产生严重污染,因此具有极大的应用前景。研究适合我国国情的混合稀土合金化阻燃镁合金具有非常重要的理论意义和实际应用价值。这将大大促进我国镁合金的生产和应用,从而促进镁合金工业的发展。对于我国正在逐步采用镁合金的汽车、摩托车和电子等行业也将产生极大的推动作用。

2.2 高强度铸造镁合金

2.2.1 Mg-Nd-Zn-Zr 合金

Nd 属于轻稀土元素,在镁中的最大固溶度为 3.6% (共晶温度 548 °C)。研究发现^[13]:含有少量 Nd 的镁合金就已具备了良好的析出强化效果。因此,认为 Mg-Nd 系二元合金为典型的析出强化合金。

目前,国内外学者^[13-19]在 Mg-Nd-Zn-Zr 的研究方面已开展了相关工作。发现少量 Zn 元素的添加可以提高合金晶界上化合物的数量,提高合金的抗蠕变性能,同时也提高合金的铸造性能及抗腐蚀性能。

作者^[16-19]等通过调整 RE/Zn 比开发了低成本的高强度铸造镁合金 Mg-3Nd-0.2Zn-Zr (NZ30K);铸造性能与 AZ91 合金相当,其综合力学性能比 AZ91 大幅度提高。该合金具有显著的时效硬化效应,Zn 的加入可提高合金的铸造性能和高温性能;Zr 的加入则细化了 NZ30K 合金晶粒。采用高温连续固溶和时效热处理后形成的棱面分布的亚稳析出相(β' 和 β'' 相)^[17],使 NZ30K 的室温力学性能改善至: $R_m = 300 \sim 305$ MPa, $R_{p0.2} = 140$ MPa, $A = 11\%$ ^[16-19]。此外,该合金还具有中等的高温强度(在 ≤ 250 °C, $R_m \geq 240$ MPa)和优良的抗蠕变性能(200 °C, 100 MPa下的稳态蠕变速率均在 10^{-9} 数量级^[17])以及优异的耐蚀性能(~ 0.11 mg/cm²·d)^[19],如图1所示。NZ30K 经过热挤压和时效处理后,综合室温拉伸力学性能可以进一步提高至: $R_m = 325$ MPa, $R_{p0.2} = 314$ MPa, $A = 19.3\%$ ^[18]。

由于 NZ30K 合金采用的是比较廉价的稀土元素而且其加入量也较低,因此合金成本得到很好控制,不超过 AZ91D 的 120%。目前该合金已应用于鱼雷舱体、轻型导弹舱体、汽车轮毂、发动机支架等产品的开发。如果进一步优化合金成分及工艺手段及其参数,有望进一步改善 NZK 的力学性能及耐蚀性等,从而扩大其应用范围。

2.2.2 Mg-Gd-Y-Ag-Zr 合金

在所有以 RE 为主加元素的镁合金中,Gd 比 Y 具有更突出的固溶强化和时效强化效果而备受瞩目。Gd, Y 元素在 Mg 中具有较高的平衡固溶度,548 °C 下分别为 4.53% (原子分数)/23.49% (质量分数)^[20],566 °C 下分别为 3.75% (原子分数)/12.47% (质量分数)^[21];而且固溶度随温度降低呈指数显著减小。此外,二元 Mg-Gd 合金在稳定蠕变速度下具有比 WE43, QE22 更好的抗蠕变性。美国空军部的技术报告中曾指出 Mg-Gd 合金系在航空航天领域有着非常好的应用前景。

目前,在 Mg-Gd 合金基础上,加入一定量的 Y, Zr (或 Mn 元素),开发的 Mg-Gd-Y(-Zr/Mn)合金系^[22-29]已成为目前世界上强度最高的铸造和变形镁合金。赵政^[30]等在 Mg-Gd-Y-Zr 合金的基础上,添加不同含量的 Ag 元素,自行开发了 Mg-Gd-Y-Ag-Zr 高强度铸造镁合金。通过优化合金成分及热处理工艺,GWQ832K 合金具有最佳的室温力学性能: $R_m = 402$ MPa, $R_{p0.2} = 268$ MPa, $A = 4.85\%$;此性能明显高于 Mg-Al 和 Mg-Zn 等非稀土铸造镁合金。分析其性能优异的原因主要是:除了 Gd, Y 显著的固溶强化和时效强化以外,Ag 元素的加入可以提高合

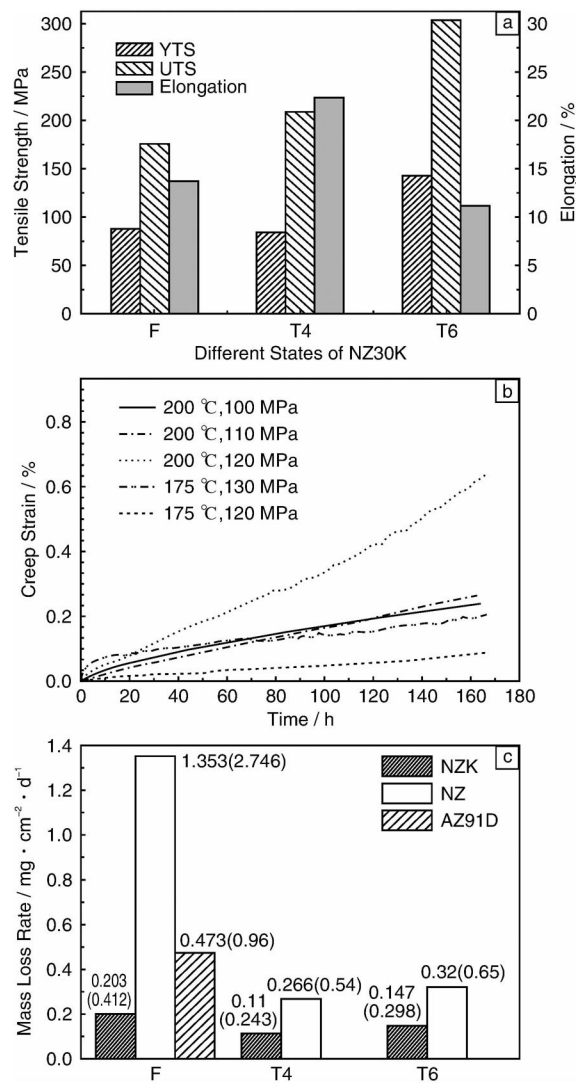


图1 NZ30K 合金的力学性能和耐蚀性能: (a) 室温力学性能, (b) 蠕变曲线, (c) 5% NaCl 溶液浸泡失重

Fig. 1 Tensile and corrosion properties of NZ30K alloy: (a) tensile properties at room temperature, (b) creep curves, and (c) corrosion rates of the alloy after immersion in the 5% NaCl solution for 3 d

金的时效峰值硬度,缩短峰时效时间,在提高合金强度的同时,还能改善塑性。可以设想,如果通过进一步调控合金的成分及热处理工艺等手段,有望制备出更高强度的铸造镁合金,从而扩大应用范围。

2.3 高强韧高温变形镁合金

2.3.1 无 LPSO 结构的 Mg-Gd-Y-Zr 系变形镁合金

目前,国内外开发的 Mg-Gd-Y(-Zr/Mn)合金系^[22-29]除了在铸造条件下具有高强度之外,在不同的变形工艺条件下,还是优秀的高强度高温变形镁合金,具有优秀的高温强度、抗蠕变性能和耐热性能以及良好的塑性和耐腐蚀性等特点。

前苏联的 Rokhlin L L 等^[22]研发的挤压态-T5 态 Mg-10Gd-5Y-0.5Mn 合金的 $R_m = 400 \sim 435$ MPa, $R_{p0.2} = 345 \sim 385$ MPa, 但是室温伸长率仍然很低, 只有 4%。

Kamado S 等^[31]在 Rokhlin L L 等的工作基础上, 于 1990 年代在 Mg-Gd-Y 合金中使用 Zr 代替 Mn, 并进一步优化合金成分。因为 Zr 在细化镁合金晶粒的效果远强于 Mn, 所以有望进一步改善这个合金系的力学性能。经过 Kamado S 等优化设计的 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr 合金经过 80% 的总压下量的热轧制和时效处理后的室温力学性能也不理想, 伸长率不足 0.5%, 抗拉强度为 360 MPa。2001 年, Kamado S 指导的学生 Anyanwu I A 等^[32]又进行了这方面的研究, 在合金的伸长率方面获得了改善, 室温伸长率达到了 5%, 但是, 最高抗拉强度不足 400 MPa。

在国内, 张新明等^[33-34]也在进行 Mg-Gd-Y-Zr 合金的研究, 他们未对合金的成分做进一步优化, 而是直接采用了 Rokhlin L L 和 Kamado S 等优化后的合金配方, 即 Mg-9Gd-4Y, 研究 Mn, Zr 对合金的晶粒细化效果, 并侧重合金的变形行为, 他们研究的 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的最高拉伸性能为 $R_m = 370$ MPa, $R_{p0.2} \approx 350$ MPa, $A = 3.5\%$ 。

近年来, 何上明等^[21-23]通过调整 Gd/Y, 综合运用固溶强化、时效强化和形变强化等手段, 开发了常规方法加工获得的高强度耐高温 Mg-Gd-Y-Zr 系变形镁合金。其中, Mg-12Gd-3Y-Zr 合金热挤压后采取应变时效处理, 力学性能最高可达 $R_m = 491$ MPa, $R_{p0.2} = 436$ MPa, $A = 3\% \sim 6\%$ 。此外, 确定了该系合金的时效析出序列和相变模型^[21,24](如图 2 所示)并研究了时效强化机理。该合金的时效序列为: $(SSSS) \rightarrow \beta''(DO_{19}) \rightarrow \beta'(cbco) \rightarrow \beta_1(fcc) \rightarrow \beta(fcc)$ ^[21,24]。其中, 峰时效 β' 相具有沿 $[0001]_\alpha$ 伸长的凸透镜形状, 其惯析面位于晶胞中 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_\alpha$

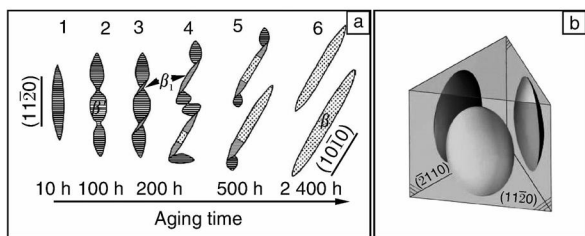


图 2 250 °C 等温时效 GWK 合金峰时效后的强化相结构演变示意图(a)和峰时效 β' 相在 Mg 基体棱柱面的理想分布示意图(b)

Fig. 2 Schematic diagram showing microstructure evolution after peak-aging in GWK alloys during isothermal aging at 250 °C (a) and ideal arrangement of $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_\alpha$ β' precipitate plates in a triangular prismatic volume of α -Mg matrix (b)

棱柱面并呈三角分布。这些片状的棱柱面析出相与

$(0001)_\alpha$ 基面垂直, 可显著阻碍位错的运动。

图 3^[23]为 Mg-Gd-Y-Zr 合金的室温与高温拉伸性能。结果表明: 该合金系的高温稳定性非常好, 在 200 ~ 250 °C 之间仍具有良好的力学性能。GW123K 和 GW102K 合金的瞬间高温拉伸强度高于 2618 耐热铝合金和 WE54 商业耐热镁合金。此外, 该系列合金还具有很好的抗蠕变性能及抗腐蚀性能。目前, 采用该合金已开发了导弹尾翼、高速列车用大承载型材、直升机机匣等部件。

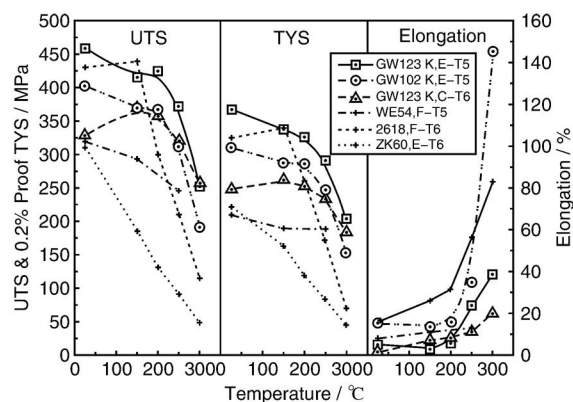


图 3 挤压-T5 态 GW102K 和 GW123K 合金与其它商用镁合金和铝合金的室温与高温力学性能的比较

Fig. 3 Comparison of tensile properties between GW102K and GW123K alloys and other alloys at room and elevated temperatures

目前, 在 Mg-Gd-Y(-Zr) 合金中加入微量的 Zn 元素可以进一步提高合金的固溶强化和时效强化效果。例如: 在 Mg-9Gd-3Y-0.5Zr 合金添加 0.6% Zn 元素, 经过挤压变形和后续时效处理后, 性能得到进一步改善, 室温力学性能高达: $R_m = 430$ MPa, $R_{p0.2} = 375$ MPa, $A = 9.5\%$ ^[35]。

2.3.2 含 LPSO 结构的 Mg-Gd/Y-Zn-Zr 系变形镁合金

目前, 在 Mg-RE(-Zr) ($RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) 合金中加入一定量的 Zn/Cu/Ni^[36-53], 不仅对调控该合金系的时效析出组织有较为显著的作用, 而且近年来镁合金研究的另一个重要发现是: 在一定的工艺条件下, 会形成一种新型的长周期(堆垛)有序结构(Long Period Stacking Ordered Structure, LPSO)。这为合金系的强韧化提供了一条新的思路, 打开了想象的空间, 引起了国内外学者们的广泛关注。Mg-RE-Zn(-Zr) 合金, 已发现存在 6H, 10H, 14H, 18R 及 24R^[28-43] 等 5 种不同类型的 LPSO 结构。

Kawamura Y 等人^[43]采用快速凝固粉末冶金(Rapid Solidification Powder Metallurgy, RS P/M)工艺制备了 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金。在 300 °C 热挤压的合金室温力学性能最高达: $R_m = 628$ MPa, $R_{p0.2} = 610$ MPa, $HV = 136$, $A =$

5.0%，这是目前制备的一种强度最高及具有较高耐腐蚀能力的新型镁合金。如此优异的力学性能被认为，除细晶强化、固溶强化、 Mg_{24}Y_5 的弥散强化之外，合金中的 LPSO 结构起到了很重要的作用。

在国内，吴玉娟，陈彬，高岩，李德江等已在 Mg-Gd-Zn (-Zr)^[36-39]，Mg-Y-Zn (-Zr)^[46]，Mg-Y-Gd-Zn

(-Zr)^[47] 和 Mg-Gd-Y-Zn(-Zr)^[48] 合金展开了相关工作。目前，已发现层片状 6H，14H，18R-LPSO 结构的形成。其中，首次在铸态 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金中的晶内发现 14H-LPSO 结构的形成；经过固溶处理后，发生 β 相 \rightarrow X 相的固态相变，共晶 β 相具有 fcc 结构，而 X 相具有 14H-LPSO 结构，如图 4 所示。

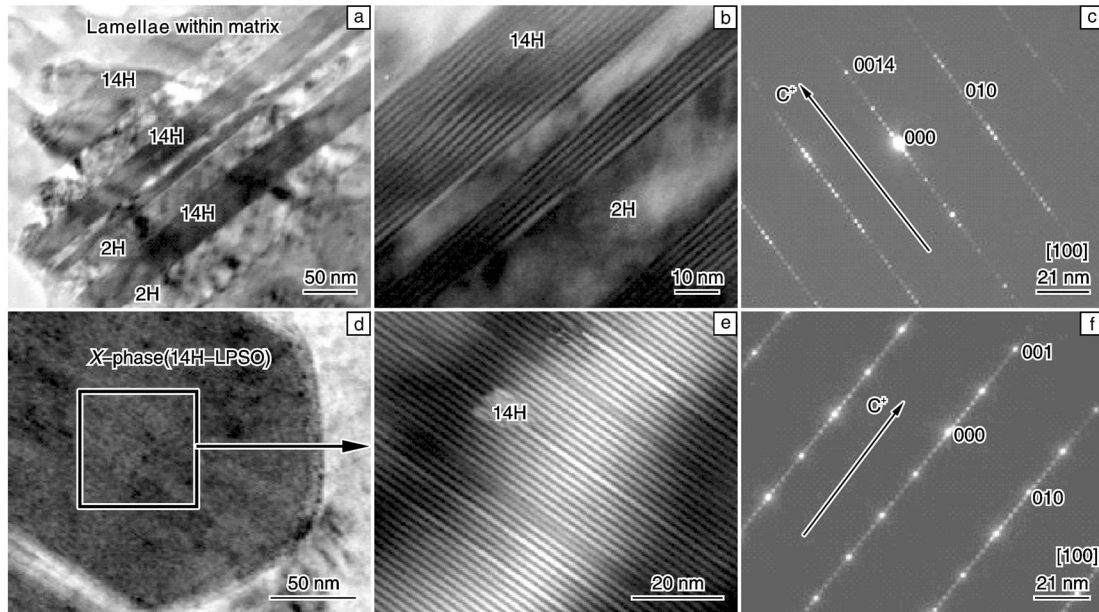


图4 固溶态 $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ 合金中晶内 LPSO 结构和晶界 X 相 TEM 照片和衍射花样及指标化

Fig. 4 TEM micrographs and electron diffraction patterns of intragranular LPSO structure and intergranular X-phase for solid solutionizing $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ alloy: (a) Bright-field TEM image of 14H-LPSO structure, (b) magnification of (a), (c) SAED pattern of the 14H-LPSO structure within matrix with electron beam \parallel [100], (d) bright-field TEM image of X-phase, (e) magnification of (d), and (f) SAED pattern of the X-phase with electron beam \parallel [100] in $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ alloy solution-treated at 500 °C for 35 h

采用普通熔铸工艺结合等通道角挤压 (Equal Channel Angular Extrusion, ECAE) 等其他工艺制备了 $\text{Mg}_{95.5}\text{Y}_3\text{Zn}_{1.5}$ 合金，其室温力学性能可达 $R_m = 472.7 \text{ MPa}$ ， $R_{p0.2} = 444.6 \text{ MPa}$ ， $A = 6.24\%$ ^[46]。分析强度高的主要原因是，具有 18R-LPSO 结构的 X- Mg_{12}ZnY 相强化、6H-LPSO 结构强化、细晶强化及变形强化等复合强化的结果。

含 LPSO 结构的镁合金系的高温稳定性非常好，具有很好的高温强度和抗蠕变性能，在 200 ~ 300 °C 之间仍具有良好的力学性能。如：挤压态 Mg-Gd-Zn-Zr 合金在 250 °C 时： $R_m = 302 \text{ MPa}$ ， $A = 33.1\%$ ^[36]。

此外，在 Mg-RE-Zn 合金时效处理中，除了存在时效前就存在的层片状 LPSO 结构之外，在晶内可以形成密集分布的时效强化相 (如 β' 和 β_1 相)。因此，LPSO 结构与时效强化相可以同时存在于镁合金中，起到复合强化的作用。但是，目前 LPSO 结构的形成与强韧化机制研究尚处于起步阶段，值得深入研究。

镁合金减轻发动机零件重量的作用正日益受到汽车

工业的重视。但是生产出在高温下仍能保持好的强度性能且易于成型的镁合金颇为困难。因此，当务之急是生产出高强度高韧性耐热镁合金，从而满足实际生产的需要。因此，开发和制备含 LPSO 结构的 Mg-RE-Zn-Zr 系变形镁合金将是高强韧高温变形镁合金的一个重要发展方向，并在航空航天、电子、汽车、通讯等领域得到广泛应用。

3 高性能镁合金成形加工技术开发

镁合金材料的生产工艺主要是铸造工艺和变形工艺。铸造工艺主要有重力铸造、压力铸造、低压铸造、精密铸造、消失模铸造、挤压铸造等。变形工艺主要有挤压、轧制、锻造及摩擦搅拌焊、往复挤压 (Reciprocal Extrusion and Compression, CEC)、ECAE 等深度塑性变形工艺以及 RS P/M、快速凝固甩带 (Rapid Solidification Ribbon) 等。

3.1 涂层转移法精密铸造技术

对于复杂铸件，采用砂型铸造时往往需要制备复杂

的砂芯。传统砂芯制备方法是先向芯盒内填砂,然后从芯盒内取出型芯后,再在型芯表面刷、喷、浸或流淌涂料,其涂料层均匀度难以控制,并且型砂强烈吸水,涂料容易在型芯表面堆积,难以得到表面光洁的铸造模样,从而最终影响铸件尺寸精度和光洁度。作者^[54]等发明了涂层转移法精密铸造技术。先将镁合金专用的非占位式转移涂料涂在模样表面上,然后在涂料上面充填造型材料,固化后涂层自发地转移至型芯表面。涂层完整地复制了模型表面的形状和光洁度,显著提高了铸件表面的光洁度和尺寸精度,称为涂层转移法。涂层转移法的关键是阴模阳做,通过与快速成形和无收缩硅橡胶复膜等技术相结合来实现,可以解决部分大型复杂镁合金零件的精密铸造难题。该技术已成功用于镁合金壳体等产品的生产。

3.2 大型铸件低压铸造技术

镁合金一般热容小、凝固区间大,容易产生裂纹、充填不均匀、偏析和组织粗大等铸造缺陷,且难以生产大型化、薄壁或者结构复杂的铸件。作者将涂层转移制芯技术^[54]、坩埚液态金属密封技术^[55]与低压铸造技术相结合,开发了镁合金大型铸件的精密低压铸造成型工艺,并采用双炉熔炉、压力转炉方式保证镁液的高纯净度,工艺示意图如图 5 所示。该工艺具有精密成型尺寸精度高、压力凝固组织致密、涂层转移表面光洁等诸多优势,目前已经具备研发并小批量试制质量达 100 kg 镁合金铸件的能力。该工艺的几个关键技术:①坩埚密封技术。在支撑板和盖板之间采用 Pb 25%, Sn 25% 和 Bi 50% 的低熔点合金为密封材料,将其熔化后浇注在坩埚边缘的凹型槽中,凝固后形成合金圈。低压浇铸时,合金圈熔化成液态,由于合金液在温度上升时的体积膨胀,将盖板和法兰边张紧,使空气难以透过,达到了坩埚高度密封目的;②提高保压压力和梯度凝固技术。提高合金液的充型能力,保证凝固组织更加致密化、均匀化和细小化;③保护气氛加压技术。在干燥压缩空气中添加新型的

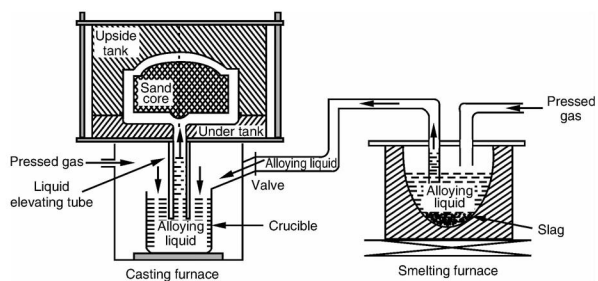


图 5 大型镁铸件低压精密铸造工艺示意图

Fig. 5 Schematic diagram of low pressure die casting for large-scale magnesium alloys

R152 保护气体,防止坩埚内镁熔体长期使用易氧化燃烧造成内部压力波动,使加压更加平衡。

3.3 镁板差温拉深工艺

虽然目前商业上镁合金的主要成型方式仍然是铸造方法,但塑性加工部件近年来也越来越受到重视和关注。镁合金的塑性加工方法主要有热挤压、等温锻造和等温轧制等几种。优质镁合金板材成形及其后加工技术的研发,已成为今后镁合金研究的一个重要方向。但由于镁合金是密排六方结构,特别是其轴比 $c/a = 1.624$,接近理想的轴比 1.63,使其在室温下仅有 3 个独立滑移系,导致其室温塑性变形能力差。镁合金板材在室温下冲压成形几乎是不可能的,即使是高温下等温冲压其成形性仍然较差。范立坤等^[56]开发了一种镁板差温拉深工艺以及相关的板料成形实验机,通过计算机程序控制,可对镁板不同部位根据其深冲时的变形程度进行差温加热,并精确控制动态压边力,综合利用镁合金在高温时的变形能力和低温时的加工硬化能力,从而实现在较低的成形温度下达到更高的极限拉深比。采用这种工艺可使常规轧制 AZ31 板材在 180 °C 时的极限拉深比 (Limiting Drawing Ratio, LDR) 达到 3.2,接近同等条件等温拉深的 2 倍,如图 6 所示。这项技术为将来 3C 等产品的温冲奠定了很好的基础,是一项很有发展前途的技术。

3.4 深度塑性变形工艺

目前,超细晶金属材料的研究倍受关注,一系列超细晶材料的制备技术被提出,包括深度塑性变形法、机械合金化法、粉末冶金法、热喷涂法、电镀法、气相沉积法、喷射成形法、溅射法以离子布植法等。其中,深度塑性变形法由于能够加工具有超细晶粒尺寸(晶粒度 100 nm - 1 μm)、独特微观组织结构、优异物理力学性能的块体材料而引起人们的极大关注。近几年来,深度塑性变形法发展迅速,方法包括等通道角挤压、累积轧合法、高压扭转法、震波冲击法、反复折皱-压直法、扭转挤压法、大挤压比挤压法、多向锻造法等。在所有深度塑性变形法中,目前研究比较多的有等通道角挤压法、累积轧合法、高压扭转法 3 种,特别是以 ECAP 为代表的深度塑性变形方法可极大地细化晶粒尺寸。

在深度塑性变形工艺方面,王渠东^[57]、陈彬^[46]等已在 CEC 和 ECAE 工艺方面做了相关研究,其中,CEC 和 ECAE 工艺的示意图分别如图 7 所示。采用 CEC 和 ECAE 等深度塑性变形技术,可以直接将材料的内部组织细化到亚微米乃至纳米级,已被国内和国际材料学界公认为制备块体纳米(晶粒尺寸小于 100 nm)和超细晶材

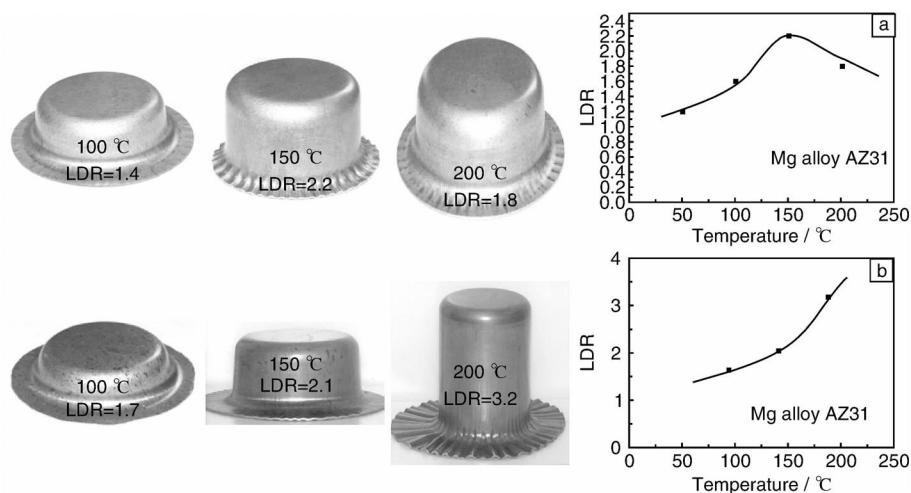


图6 商业 AZ31 镁板的两种拉深工艺成形性能比较：(a) AZ31 板材等温拉深，(b) 差温拉深

Fig. 6 Comparison of formation and properties for AZ31 Mg sheets by two drawing processes:

(a) isothermal drawing and (b) differential-thermal drawing

料(晶粒尺寸为 100 nm ~ 1 μ m)的最有前途的方法。晶粒尺寸可以被细化至约 200 nm^[46]，借助其他强化手段，从而有利于制备出超高强韧镁合金。

铸造工艺试制了大型镁合金铸件，如舱体、直升机机匣等。

5 总结与展望

随着全球范围内的能源、资源紧缺以及各国对环境保护的日益重视，航空航天、信息产业和国防军工等国民经济支柱产业的快速发展，对高比强度、高比刚度等高性能结构材料的需求与日俱增，高性能轻量化镁合金必然会得到越来越广泛的关注、研究和应用。所以，我们需要整合高校、科研院所的基础研究优势与企业的产品研发优势，以市场需求为牵引，尽快开发高效、实用、经济的镁合金加工新技术，占据国际镁资源技术一体化优势，推动我国镁产业的蓬勃发展。

国内外关于镁合金的研究工作为进一步提高变形镁合金的室温及高温性能提供了依据，即通过优化凝固条件、热处理条件、变形工艺等手段，来调控合金的晶粒度、LPSO 结构、时效析出相等其他相的形成、分布、形态、体积分数等，从而借助固溶强化、时效强化、LPSO 结构强化、细晶强化、形变强化等手段实现多尺度多因素复合强韧化理论和实践，为制备出更高强度和韧性的耐热镁合金提供了可行性。

参考文献 References

- [1] Ding Wenjiang(丁文江), Yuan Guangyin(袁广银). 新型镁合金的研究开发与应用[J]. *Nonferrous Metals Processing*(有色金属加工), 2002, 31(3): 27-33.
- [2] Wang Qudong(王渠东), Ding Wenjiang(丁文江). 镁合金研究开发现状与展望[J]. *World Nonferrous Metals*(世界有色金属), 2004(7): 8-11.

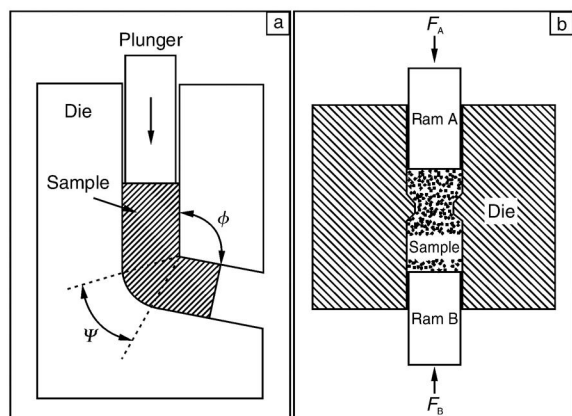


图7 等通道转角挤压(ECAE) (a) 和往复挤压(CEC) (b) 示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of ECAE (a) and CEC (b)

4 高性能镁合金的应用产品

近年来，镁合金的应用日益扩大，而且更加多样化(合金多样化、工艺多样化、产品多样化)，将先进材料与成形加工工艺相结合才能解决关键工程应用问题，从而制备出高性能镁合金产品。

作者采用 NZ30K 高强度铸造镁合金结合金属型低压铸造和挤压铸造方法，分别开发了汽车轮毂和发动机支架；高强耐热变形镁合金 GW103K 采用等温锻造工艺开发了发动机舱体，采用等温挤压可以生产导弹弹翼等型材；高温镁合金 GW123K 采用涂层转移砂型精密低压

- [3] Lu Chen(卢晨), Wei Zhongshan(卫中山). 镁合金的研究与应用进展[J]. *Automobile Technology and Material*(汽车工艺与材料), 2005(9): 1-3.
- [4] Zhong Hao(钟皓), Liu Peiying(刘培英), Zhou Tietao(周铁涛). 镁及镁合金在航空航天中的应用及前景[J]. *Aviation Engineering and Protection*(航空工程与维修), 2002(4): 41-42.
- [5] Zhao Yunhu(赵云虎), Zeng Xiaoqin(曾小勤), Ding Wenjiang(丁文江), *et al.* Be 和 Ca 对 Mg-9Al-0.5Zn 合金表面氧化行为的影响[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报), 2000, 10(6): 847-852.
- [6] Zeng X Q, Wang Q D, Lu Y Z. Behavior of Surface Oxidation on Molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 301: 154-161.
- [7] Wang Qudong(王渠东), Ding Wenjiang(丁文江). *Ignition-proof Die Casting Magnesium Alloy and Its Melting and Plastic Deformation Processing*(压铸阻燃镁合金及其熔炼和压铸工艺): CN ZL99113863.5[P]. 199-07-09.
- [8] Zeng Xiaoqin(曾小勤), Ding Wenjiang(丁文江), Wang Qudong(王渠东), *et al.* *Heat-Resistance Ignition-Proof Die Casting Magnesium Alloy and Its Melting and Plastic Deformation Processing*(耐热阻燃压铸镁合金及其熔炼铸造工艺): CN ZL00115299.8[P]. 2000-09-13.
- [9] Ding Wenjiang(丁文江), Wang Qudong(王渠东). *As-Cast Ignition-Proof Magnesium Alloy and Its Melting and Plastic Deformation Processing*(铸造阻燃镁合金及其熔炼和铸造工艺): CN ZL99113861.9[P]. 1999-07-09.
- [10] Ding Wenjiang(丁文江), Wang Qudong(王渠东). *Plastic-Deformed Ignition-Proof Magnesium Alloy and Its Melting and Plastic Deformation Processing*(塑性变形阻燃镁合金及其熔炼和塑性变形工艺): CN ZL99113862.7[P]. 2000-01-19.
- [11] Ravi Kumar N V, Blandin J J, Sueery M, *et al.* Effect of Alloying Elements on the Ignition Resistance of Magnesium Alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 225-230.
- [12] Zou Yongliang(邹永良), Li Huaji(李华基), Xue Hasong(薛寒松), *et al.* 混合稀土对 ZM5 镁合金熔炼起燃温度的影响[J]. *Journal of Chongqing University*(重庆大学学报), 2003, 26(5): 33-36.
- [13] Massaki H, John C B, Gordon L, *et al.* New Type of Precipitate in Mg-Rare-Earth Alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2002, 82: 497-510.
- [14] Wilson R, Bettles C J, Muddle B C, *et al.* Precipitation Hardening in Mg-3wt% Nd(-Zn) Casting Alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419/422: 267-272.
- [15] Nuttall P A, Pike T J, Noble B. Metallography of Dilute Mg-Nd-Zn Alloys[J]. *Metallography*, 1980, 13: 3-20.
- [16] Fu P H, Peng L M, Jiang H Y, *et al.* Effects of Heat Treatments on the Microstructures and Mechanical Properties of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt. %) Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 486: 183-192.
- [17] Ding W J, Peng L M, Fu P H, *et al.* Study on Microstructure and Mechanical Property of High Strength Mg-Nd-Zn-Zr Alloy[J]. *Material Science Forum*, 2007, 546/549: 433-436.
- [18] Fu Penghai(付彭怀). *Study on the Microstructure, Mechanical Properties and Strengthen Mechanism of Mg-Nd-Zn-Zr Alloys*(Mg-Nd-Zn-Zr 合金微观组织、力学性能和强化机制的研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008.
- [19] Chang J W, Fu P H, Guo X W, *et al.* The Effects of Heat Treatment and Zirconium on the Corrosion Behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt. %) Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 2612-2627.
- [20] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Metals Park (OH): ASM International, 1986.
- [21] Chen Zhenhua(陈振华). *Deformation Magnesium Alloy*(变形镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [22] Rokhlin L L, Nikitina N I. Magnesium-Gadolinium and Magnesium-Gadolinium-Yttrium Alloys[J]. *Z Metallkd*, 1994, 85: 819-823.
- [23] He S M, Zeng X Q, Peng L M, *et al.* Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr (wt. %) Alloy during Isothermal Ageing at 250 °C[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 421(1-2): 309-313.
- [24] He S M, Zeng X Q, Peng L M, *et al.* Microstructure and Strengthening Mechanism of High Strength Mg-10Gd-2Y-0.5Zr Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427(1-2): 316-323.
- [25] He Shangming(何上明). *Study on the Microstructural Evolution, Properties and Fracture Behavior of Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) Alloys*(Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) 合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007.
- [26] Gao X, He S M, Zeng X Q, *et al.* Microstructure Evolution in Mg-15Gd-0.5Zr (wt. %) Alloy during Isothermal Aging at 250 °C[J]. *Material Science Engineering A*, 2006, 431: 322-327.
- [27] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1206-1211.
- [28] Honma T, Ohkubo T, Hono K, *et al.* Chemistry of Nanoscale Precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr (at. %) Alloy Investigated by the Atom Probe Technique[J]. *Material Science Engineering A*, 2005, 395: 301-306.
- [29] Peng Z K, Zhang X M, Chen J M, *et al.* Grain Refining Mechanism in Mg-9Gd-4Y Alloys by Zirconium[J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(6): 722-726.
- [30] Zhao Zheng(赵政). *Development and Research of High-strength Cast Heavy Rare-Earth Magnesium Alloy*(高强度铸造重稀土镁合金的开发与研究)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009.
- [31] Kamado S, Kojima Y, Ninomiya R, *et al.* Aging Characteristics

- and High Temperature Tensile Properties of Magnesium Alloys Containing Heavy Rare Earth Elements//Lorimer G W. *Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference, Manchester, UK, 1996*; Institute of Materials, 1997: 327–342.
- [32] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y, Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1 206–1 211.
- [33] Zhang Xinming(张新明), Xiao Yang(肖 阳), Chen Jianmei(陈健美), et al. 挤压温度对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金组织与力学性能的影响[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学报)*, 2006, 16(3): 518–523.
- [34] Peng Z K, Zhang X M, Chen J M, et al. Grain Refining Mechanism in Mg-9Gd-4Y Alloys by Zirconium[J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(6): 722–726.
- [35] Yang Z, Li J P, Guo Y C, et al. Precipitation Process and Effect on Mechanical Properties of Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 454/455: 274–280.
- [36] Wu Y J, Peng L M, Lin D L, et al. A High-Strength Extruded Mg-Gd-Zn-Zr Alloy with Superplasticity[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(12): 1–7.
- [37] Ding W J, Wu Y J, Peng L M, et al. Formation of 14H-Type Long Period Stacking Ordered Structure in the As-cast and Solid-solution-treated Mg-Gd-Zn-Zr Alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(5): 1 842–1 854.
- [38] Wu Y J, Zeng X Q, Lin D L, et al. The Microstructure Evolution with Lamellar 14H-Type LPSO Structure in an $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ Alloy during Solid Solution Heat Treatment at 773K[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 447: 193–197.
- [39] Wu Y J, Lin D L, Zeng X Q, et al. Formation of a Lamellar 14H-Type Long Period Stacking Ordered Structure in an As-cast Mg-Gd-Zn-Zr Alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 1 607–1 612.
- [40] Yamasaki M, Anan T, Yoshimoto S. Mechanical Properties of Warm-Extruded Mg-Zn-Gd Alloy with Coherent 14H Long Periodic Stacking Ordered Structure Precipitate[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 799–803.
- [41] Kawamura Y, Yamasaki M. Formation and Mechanical Properties of $Mg_{97}Zn_1RE_2$ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure[J]. *Mat Trans*, 2007, 48(11): 2 986–2 992.
- [42] Amiya K, Ohsuna T, Inoue A. Long-Period Hexagonal Structures in Melt-Spun $Mg_{97}Ln_2Y_1$ (Ln = Lanthanide Metal) Alloys[J]. *Materials Transactions*, 2003, 44: 2 151–2 156.
- [43] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, et al. Rapidly Solidified Powder Metallurgy $Mg_{97}Zn_1Y_2$ Alloys with Excellent Tensile Yield Strength above 600 MPa[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1 172–1 176.
- [44] Chung S W, Tsujikawa M, Morishige T, et al. Mechanical Properties on the Friction Stir Processed Cast Mg-1at. % Zn-2at. % Y Al-loy[J]. *Magnesium Technology*, 2007: 299–304.
- [45] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y. Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure[J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(4): 959–965.
- [46] Chen Bin(陈 彬). *Study on High Strength Mg-Y-Zn Alloys (高强度 Mg-Y-Zn 镁合金的研究)*[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007.
- [47] Gao Y, Wang Q D, Gu J H, et al. Comparison of Microstructure in Mg-10Y-5Gd-0.5Zr and Mg-10Y-5Gd-2Zn-0.5Zr Alloys by Conventional Casting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 447: 374–378.
- [48] Li D J, Zeng X Q, Dong J, et al. Microstructure Evolution of Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.4Zr Alloy during Heat-treatment at 773 K[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 447: 164–169.
- [49] Okubo Y, Shiono M, Kamado S. Improvement of Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zn Alloys Containing Long Period Stacking Order Structure by Optimizing Alloy Compositions[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 419–422(1): 43–46.
- [50] Honma T, Ohkubo T, Kamado S, et al. Effect of Zn Additions on the Age-hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 137–140.
- [51] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S, et al. Elevated Temperature $Mg_{97}Y_2Cu_1$ Alloy with Long Period Ordered Structure[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 453–456.
- [52] Matsuura M, Konno K, Yoshida M, et al. Amorphous Particles Embedded in HCP Mg Grains of Melt-Quenched $Mg_{98}Cu_1Gd_1$ Alloys[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(2): 387–389.
- [53] Itoi T, Takahashi K, Moriyama H, et al. A High-Strength Mg-Ni-Y Alloy Sheet with a Long-Period Ordered Phase Prepared by Hot-Rolling[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 59(10): 1 155–1 158.
- [54] Ding Wenjiang(丁文江), Lu Chen(卢 晨), Zhai Qunquan(翟春泉), et al. *Liquid-Solid Phase Transition, Precise Casting Technology(液固相变精密铸造技术)*: CN ZL96116222.8 [P]. 1997–07–23.
- [55] Ding Wenjiang(丁文江), Zeng Xiaoqin(曾小勤), Zhai Qunquan(翟春泉), et al. *Sealing Material Used in Crucible by Low Pressure Die Casting and Its Methods(用于低压铸造坩埚密封材料及方法)*: CN ZL00115300.5 [P]. 2000–08–30.
- [56] Fan Likun(范立坤), Wang Rong(王 荣), Zhang Ping(张平), et al. AZ31 镁合金板料等温拉深[J]. *Metal Casting, and Forging and Welding(金属铸锻焊技术)*, 2008, 37(3): 71–73.
- [57] Wang Q D, Chen Y J, Lin J B, et al. Microstructure and Properties of Magnesium Alloy Processed by a New Severe Plastic Deformation Method[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4 599–4 602.















