

• 今日铸造 Today Foundry •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2022.03.009

高性能压铸稀土镁合金材料研究现状

樊晓泽, 王 瑞, 马 骏, 齐二帅

(西安四方超轻材料有限公司 陕西 西安 711711)

摘 要: 综述了近年来我国压铸稀土镁合金材料研究和发展现状, 对现有压铸稀土镁合金材料体系做了归纳整理, 分析了各体系合金的特性。展望了今后的发展方向。

关键词: 稀土; 压铸; 微合金化; 镁合金

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)03-0208-04

Research Status of High Performance Die-casting Rare Earth Magnesium Alloy Materials

FAN Xiaoze, WANG Rui, MA Jun, QI Ershuai

(Xi'an Sifang Ultralight Material Co., Ltd., Xi'an 711711, China)

Abstract: The research and development status of die-casting rare earth magnesium alloy materials in China in recent years were reviewed. The existing die-casting rare earth magnesium alloy material systems were summarized and their properties were analyzed. The future development direction is prospected.

Key words: RE; die casting; micro-alloying; magnesium alloy

随着国家节能减排政策的力行, 轻量化成为当下制造业发展的主流趋势。镁合金因其具备轻质、高的比强度和比刚度、高阻尼减震性能、电磁屏蔽性能、良好的切削加工性能及绿色环保等特性, 在消费电子、交通运输、航空航天等领域逐渐凸显其优势^[1-4]。当前, 世界镁消费 90% 以上集中在铝合金生产、镁合金压铸件生产及炼钢脱硫。过去十年, 镁合金压铸件迅猛发展, 以北美、拉美及西欧市场为主, 每年以超过 15% 的速度增加。亚洲市场主要消费集中在 3C 电子产业, 其镁合金电子产品占全球消费 15% 以上。在压铸镁合金笔记本电脑零件上, 中国和日本厂商全球市场占有率超过了 85%^[5]。

但是目前来看, 镁合金消费远远不及铝合金及钢铁消费, 在轻量化领域“以镁代铝”、“以镁代钢”应用中存在严重的不足, 主要体现在: ① 镁合金应用牌号尤其是压铸镁合金牌号较少; ② 镁合金压铸件性能较低, 力学强度及塑韧性不足, 高温性能和耐腐蚀较差; ③ 镁合金成型及加工成本较高。而稀土被认为是提高镁合金综合性能的最具实用价值的元素^[6-7], 我国作为稀土大国, 具有先天资源优势。

我国学者在这方面做了大量的研究并开发了众多压铸稀土镁合金牌号。本文综述了近年来国内压铸稀土镁合金材料研究现状, 对现有压铸镁合金材料体系进行研究, 并对今后的发展趋势进行论述。

1 稀土改性研究

目前, 在压铸镁合金应用中主要为 Mg-Al 系列合金, 以 AZ91D 和 AM60 为代表, 用量占整个镁合金压铸市场的 90% 以上。这种合金具有较高的室温强度, 铸造性能和机械加工性能也非常优秀, 在 3C 领域具有广泛的应用, 但耐热性能较差, 失效温度只有 120 °C, 限制了其应用范围。适量添加稀土元素后可以形成高熔点稳定相, 有效钉扎晶界, 显著提升高温性能, 同时稀土具有细化晶粒和净化熔体的作用, 可以提升合金强度及耐蚀性能。

国内对稀土改性压铸镁合金体系的研究较多, 有代表性的如: 中科院长春应用化学研究所张德平等^[8]开发出廉价富 Ce/La 稀土改性的 AZ91X 合金, 室温强度较原合金提升 29.6%, 高温强度提升 30.7%, 150 °C 蠕变速率从 $2.3 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 下降到 $2.02 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 该成果已应用于汽车发动机罩盖等零件生产; 田政等人^[9]利用富 Y 混合稀土开发出 AM60Y 压铸合金, 合金室温抗拉强度由 185 MPa 提升至 210 MPa, 150 °C 条件下抗拉强度由 90 MPa 提升至 128 MPa。武汉科技大学张诗昌等人^[10]开发了 Y 改

收稿日期: 2021-11-29

作者简介: 樊晓泽 (1988—), 硕士, 工程师, 主要从事镁合金加工成型技术方面的工作。电话: 18829849366, Email: fanxiaozelg@163.com

性的 AZ91-Y 合金,相比于 Ce、La 元素,Y 在镁基体中的固溶度更高,且其位错运动挣脱 Y 原子的束缚所需临界应力要远大于 Ce 原子,因此 AZ91-Y 合金具有更高的室温和高温强度,180 °C 下合金的高温抗拉强度对比室温下降幅度由 30%降低为 5%。吉林大学王明星等人^[11]开发出 Y、Ce 微合金化改性的 AM50YCe 稀土镁合金,采用固溶强化加弥散强化的复合强化处理手段使合金的室温抗拉强度由 151 MPa 提升至 245 MPa,150 °C 时高温抗拉强度由 124 MPa 提升至 213 MPa。沈阳工业大学王越等^[12]利用 Nd 对 AM50 压铸镁合金进行改性,150 °C 时合金屈服强度由 95 MPa 提升至 110 MPa,且合金在室温及高温下均表现为韧性断裂。沈阳工业大学王峰等人^[13]开发了 Ca、Y 复合强化改性的 AZ91D-Y-Ca 合金,强化效果较好,200 °C 时的抗拉强度由 120 MPa 提升至 226 MPa。表 1 列举了近年来国内部分稀土改性压铸镁合金牌号的室温及高温力学性能,可以看到稀土改性研究主要集中在 Ce、La、Nd 等轻稀土元素及重稀土元素 Y,以稀土微合金化为主,且复合强化的效果要高于单一稀土强化,室温强化效果 Ce>La>Y>Nd,高温强化效果 Y>Nd>Ce>La。另外由于 Nd 价格较贵,单一强化效果不佳,因此一般以微合金化复合强化为主。Ce 及 La 属于廉价富余稀土,价格较低且市场余量较大,以合金化、微合金化为主,应用较为广泛^[14]。Y 高温强化效果较好,一般用作高温强化主要稀土元素。目前,重稀土改性方面,除 Y 外其他元素研究较少,一方面是因为价格较高,不符合成本控制;另一方面是因为重稀土元素在 Mg

中固溶度较高,需添加较高含量才能达到理想强化效果,一般用作 WE、VW 等高强及超高强稀土镁合金合金化元素。

2 镁-铝-稀土系合金研究

另一个重要的研究体系就是镁-铝-稀土合金体系,这一体系合金中铝含量低于 AZ91D,并含有中高含量的稀土元素。比较典型的是 Hydro Magnesium 公司研制的 AE44 合金,该合金表现出优秀的压铸性能、室温及高温力学性能,已广泛应用于直升机螺旋桨、装甲车体等结构件^[15-16]。但由于该合金含 Nd、Gd 等贵稀土元素,难以推广应用。国内学者对此做了优化改善,如中科院长春应用化学研究所开发的低成本 ACeLa44 合金,拥有不低于 AE44 的性能,且成本大幅下降。嘉瑞科技(惠州)有限公司在此基础上开发 ACeLaSm 合金,成本进一步降低,同时保证合金力学性能较高。哈尔滨工程大学^[17]开发的单一稀土元素 La 替代混合稀土的 AlLa45 合金,其室温及高温耐热性能均高于 AE44 合金。沈阳工业大学吴伟等人^[18]研发的 Mg8AlxNd 系列合金,低周疲劳性能得到明显改善,同时力学性能也得到大幅度提升。西安理工大学李潇等人^[19]开发的 Mg4Al6La 压铸镁合金,在具有最佳室温综合性能的同时,具备较高的导热性能。表 2 列举了国内部分 Mg-Al-RE 系压铸合金牌号的化学成分和力学性能,可以看到镁-铝-稀土系列合金一般铝含量较低,这样既保证了必要的压铸性能和力学强度,又降低了 Mg₁₇Al₁₂ 相的含量;与传统 Mg-Al-Zn 合金相比,该

表 1 稀土改性压铸镁合金的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of die casting magnesium alloys modified by RE elements

牌号	化学成分 w(%)							室温性能 (25 °C)			高温性能 (150 °C)			机构
	Al	Zn	Mn	Ce	La	Y	Nd	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	
AZ91CeLa	9.00	0.70	0.20	0.29	0.15	-	-	245	188	3.6	158	132	12	长春应化所
AM60Y	5.65	-	0.27	-	-	0.99	-	238	160	7	126	92	11	
AM50YCe	5.00	-	0.40	0.60	-	0.30	-	245	140	4.3	213	110	9	吉林大学
AZ91Ce	8.92	0.61	-	1.12	-	-	-	170	105	3.6	167	100	8.9	
AM50Nd	5.20	0.013	0.30	-	-	-	0.47	260	112	13	150	110	35	沈阳工业大学
AZ91YCa ^①	8.92	0.63	-	-	-	1.16	Ca:1.45	246	190	3.5	226	137	6.5	
AM50Y	4.95	-	0.18	-	-	0.92	-	239	145	-	170	110	-	上海交通大学
AZ91Nd	8.55	0.63	0.28	-	-	-	1.13	207	-	6.8	-	-	-	长春工业大学
AZ91Y	8.70	0.52	0.20	-	-	1.22	-	262	178	5.7	253	173	7.5	武汉科技大学
AZ91Y ^②	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	249	168	10.5	
AZ91Nd ^③	9.05	0.67	-	-	-	-	0.33	180	136	1.5	153	122	9.5	东北轻合金
AZ91La	9.00	0.70	0.20	-	3.00	-	-	279	159	8	-	-	-	西安理工大学

①高温测试条件为 200 °C。

②高温测试条件为 180 °C。

③测试试样为压铸发动机罩盖本体取样。

系列合金具备更加优秀的耐高温蠕变性能。但目前国内研究多停留在单一稀土或二元、三元合金的强化机制研究上,对多元合金及轻重稀土复合强化的研究较少,且很少系统性的对各元素及强化机制进行基础研究。另外由于部分稀土的价格高昂,导致了可实现工业化应用的合金牌号较少,目前能实现工业应用的牌号均为 AE44 变种改进牌号。

3 镁-稀土-锌系合金研究

由于 Mg-RE 系合金具备良好的高温抗蠕变性能,因此各国研究人员对此进行了大量的研究开发。欧洲最早开发的 EK、EZ 及 WE 系列合金均具备较高的高温力学性能,我国从 20 世纪 80 年代开始陆续开发了国产系列稀土镁合金牌号,如 ZM3、ZM4、ZM6 等,但这些合金均采用重力铸造工艺,主要应用于军工及航空航天领域。早在 1998 年,英国 MEL 公司开发出含 Al 的压铸稀土镁合金 MEZ 合金,主要用作变速箱及油盘的生产。2006 年 CCP 公司公布了 3 种 Mg-RE-Zn-Zr 牌号耐热合金,以 RE 为主要合金化元素,可压铸生产。国内对 Mg-RE-Zn 压铸合金材料开发的研究较少,上海交通大学金正力等人^[20]以 MEZ 合金为基础开发出 Mg-Y-Zn-Zr

耐热压铸合金,200 °C 抗拉强度达到 208 MPa,200 °C/70 MPa 条件下蠕变速率低于 10⁻⁹ s⁻¹,100 h 蠕变应变为 0.083%。哈尔滨工程大学韩黎明等人^[21]开发了 Mg-La/Pr-Zn 可压铸镁合金,合金流动性及充型能力良好,200 °C 条件下抗拉强度和屈服强度分别达到 143 MPa 和 116 MPa,且合金耐腐蚀性较 AZ91D 得到明显提升。表 3 为国内 Mg-RE-Zn 压铸镁合金各牌号的力学性能数据,可以看到 200 °C 以上高温性能较好,但相对常用压铸合金 Mg-RE-Zn 合金的室温强度略低,适用于高温工作部位零部件。目前国内对 Mg-RE-Zn 系压铸镁合金研究较少,缺乏可工业应用的牌号。

4 其他体系合金研究

除了上述主要体系合金外,研究人员还进行了其他体系高强及耐热压铸镁合金牌号的研究开发工作。如沈阳工业大学王志等人^[22]以 GWK 变形合金为基础,开发出高稀土含量且适用于压铸的高强耐热 GW123K 合金,压铸合金室温屈服强度到 214 MPa,200 °C 高温条件下屈服强度为 202.6 MPa。山东大学徐培好等人^[23]开发了高锌压铸合金 ZA85C,合金在 200 °C 高温条件下抗拉强度达为 195.06 MPa,且断裂方式表现为韧性断裂,其具体性能列于表 4。需要注

表 2 镁-铝-稀土系合金力学性能
Tab. 2 Mechanical properties of Mg-Al-RE alloys

牌号	化学成分 w(%)				室温性能 (25 °C)			高温性能 (150 °C)			机构
	Al	Ce	La	Nd	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	
ACeLa44	4.08	2.04	1.90		247.0	140.0	12.5	142	106	29.5	长春应化所
ACeLaSm44	3.91	1.97	0.92	Sm:0.84	258.0	140.0	13.0	143	104	30.0	嘉瑞科技
AlLa45	3.89	-	4.93	-	260.0	190.0	8.5	175	142	25.0	哈尔滨工程大学
Mg8AlxNd	8.00	-	-	0.5	251.8	224.8	5.5	-	-	-	沈阳工业大学
Mg5Al2Gd	5.00	-	-	Gd:2.0	212.5	131.6	4.1	-	-	-	
AE33	3.50	-	-	3.0	251.0	138.0	17.0	-	-	-	西安理工大学
Mg4Al6La	4.87	-	6.48	-	236.0	-	4.5	-	-	-	

表 3 镁-稀土-锌系合金力学性能
Tab.3 Mechanical properties of Mg-RE-Zn alloys

牌号	化学成分 w(%)				室温性能(25 °C)			高温性能(200 °C)			机构
	Zn	La	Y	Zr	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	
Mg-Y-Zn-Zr	0.99	-	4.51	0.41	233.4	148.1	14.1	208.0	-	18.0	上海交通大学
Mg-La-Pr-Zn	1.00	4.0	-	Pr:2.0	215.0	172.0	2.7	143.0	116.0	13.5	哈尔滨工程大学
GWZ631K	0.80	Gd:6.0	3.00	0.5	223.0	176.5	5.8	170.0	163.5	5.3	沈阳工业大学

表 4 其他牌号合金力学性能
Tab.4 Mechanical properties of other alloys

牌号	化学成分 w(%)					室温性能(25 °C)			高温性能(200 °C)			机构
	Al	Zn	Gd	Y	Zr	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ (%)	
ZA85C	5.0	8.0	-	-	Ca:0.6	183.0	-	-	195.16	-	-	山东大学
GW123K	-	-	12.0	3.0	0.5	251.8	249.0	2.6	220.4	202.6	4.0	沈阳工业大学

意的是,这类牌号合金化程度较高,往往具备更高的强度,但易造成偏析,一般需进行均匀化处理。另外,该类合金压铸工艺过程控制要求比较严格,相对来说压铸工艺难度较一般合金要大,而目前对这类合金的压铸工艺研究开发工作做的较少,工艺不太成熟,仅限于试验试制。

5 展望

随着汽车、3C 工业及航空航天业的发展,对轻质镁合金材料的需求日益增长,同时对材料综合性能及耐热性能要求越来越高,因此开发高性能稀土镁合金材料成为科研工作者和从业人员面临的紧迫问题。我国作为稀土资源大国,拥有天然优势,但目前国内对稀土镁合金的研究应用尚欠不足,而且稀土作为战略资源,各元素资源比例差距较大,如何高效合理的发挥各稀土元素属性优势,切合市场发展需求,需要我们深入研究。

在稀土镁合金应用方面,未来的发展方向主要侧重在:①充分利用廉价富余稀土 Ce、La、Sm 等元素,发挥其成本及资源优势,开发市场契合度高的低成本高性能稀土镁合金材料;②充分利用稀土元素复合强化效果,开发轻重稀土复合强化及多元稀土强化材料体系;③加强对单一稀土及多元稀土复合强化机制的理论研究;④注重材料压铸性能的优化。材料开发过程除了考虑力学性能及成本高低外,还要考虑压铸成型性的优劣。

参考文献:

- [1] 吴国华,陈玉狮,丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天,2016,22(3):281-292.
- [2] BAI Y, YE B, WANG L Y, et al. A novel die-casting Mg alloy with superior performance: Study of microstructure and mechanical behavior [J]. Magnesium Science and Engineering A, 2021, 802: 140655.
- [3] 张瑞琦,蒙毅,张斯杰,等. 镁合金手机外壳制备相关性能研究进展[J]. 铸造技术,2019,40(8):852-857.
- [4] 纪宏超,李轶明,龙海洋,等. 镁合金在汽车零部件中的应用与发展[J]. 铸造技术,2019,40(1):122-128.
- [5] 刘煜,刘静安,刘志国. 镁合金加工工业及技术的发展特点与趋

- 势[J]. 有色金属加工,2013,42(1):1-3.
- [6] 胡晓娜,陈威,谢仕芳,等. Y 微合金化对压铸 AZ91D 镁合金组织和性能的影响[J]. 轻金属,2021,6:45-48.
- [7] 赵浩峰,范晋评,王玲. 镁合金及其加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2017.
- [8] 张德平,田政,唐定骧,等. 镧钕混合稀土对 AZ91D 压铸镁合金显微组织和蠕变性能的影响[J]. 稀有金属,2010,34(2):202-209.
- [9] 田政,王鸿燕,张德平,等. 富 Y 混合稀土对压铸 AM60 镁合金室温及高温性能影响 // 第十三届全国稀土化学分析学术研讨会论文集 [C]. 长春:中国科学院长春应用化学研究所,2011. 93-98.
- [10] 张诗昌,魏伯康,林汉同,等. 钇及镧混合稀土对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报,2001,11(z2):99-102.
- [11] 王明星,周宏,王林,等. Y 和 Ce 对 AZ91D 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 吉林大学学报(工学版),2007,37(1):6-10.
- [12] 王越,林立,李锋,等. 钇对压铸 AM50 镁合金力学性能的优化作用[J]. 铸造,2003,52(10):732-736.
- [13] 王峰,刘静,李晨曦,等. Ca、Y 合金化对压铸 AZ91 合金组织及性能的影响 // 第十二届全国铸造年会暨 2011 中国铸造活动周论文集[C]. 北京:中国机械工程学会,2011. 299-304.
- [14] 唐定骧,张洪杰,孟健,等. 着力抓紧多功能性低成本富余稀土轻合金先进结构材料的研发及应用 // 中国稀土学会 2017 学术年会论文集[C]. 北京:中国稀土学会,2017. 268-270.
- [15] YANG Q, YAN Z, LV S H, et al. Abnormal creep stress exponents in a high-pressure die casting Mg-Al-RE alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2022, 831:142203.
- [16] JIAO Y F, ZHANG J H, HE L L, et al. Al-RE Intermetallic phase stability and effects on corrosion behavior in cold-chamber HPDC AE44 alloy [J]. Advanced Engineering Materials, 2016,18 (1): 148-155.
- [17] 徐龙江. Mg-Al-La 耐热镁合金的微观组织和力学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2016.
- [18] 吴伟,岳祥,陈炜,等. 压铸态 Mg-8%Al-xNd 合金的低周疲劳行为[J]. 沈阳:沈阳工业大学学报,2010,32(6):633-638.
- [19] 李潇,黄正华,徐春杰,等. Mg-6.4La-4.87Al 镁合金的金属型和压铸组织与性能[J]. 铸造技术,2021,42(5):337-341.
- [20] 金正力. Mg-Y-Zn-Zr 耐热镁合金组织和性能研究 [D]. 上海:上海交通大学,2008.
- [21] 韩黎明. 镁-稀土-锌系压铸镁合金微观组织和性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2016.
- [22] 王志. 压铸 Mg-Gd-Y-Zr 系合金组织及力学性能的研究 [D]. 沈阳:沈阳工业大学,2009.
- [23] 徐培好. Mg-Zn-Al-Ca 压铸镁合金的组织与力学性能[D]. 济南:山东大学,2006.