DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.04.007

新型 Mg–4Li–xCa 合金显微组织及力学性能

张开望[1],张　强[1],石新泰[1],柴东朗[2],闫劲儒[1]
(1. 中国航天科技集团公司 第九研究院 第十六研究所,陕西 西安 710100; 2. 西安交通大学,陕西 西安 710049)

摘　要:设计并制备了新型 Mg-4Li-xCa(x=0.3%~1.5%)合金,采用 SEM 和 XRD 研究了不同 Ca 含量的合金组织形貌,并分析了合金的凝固过程。探讨了 B、Y 元素的添加对合金显微组织及力学性能的影响。结果表明,对于 Mg-4Li-xCa 合金,当 Ca 含量≤1%时,组织为单相 α-Mg,Ca 含量为 1.5%时,共晶组织(α+Mg_2Ca)生成。Y 对合金细晶强化效果显著,可同时提高合金的强度和伸长率;添加 0.5%B 的合金抗拉强度可达到 250 MPa,伸长率为 6.7%。

关键词:显微组织;凝固过程;Mg_2Ca;力学性能

中图分类号:TG146.2; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)04-0275-04

Microstructure and Properties of Novel Mg–4Li–xCa Alloy

ZHANG Kaiwang[1], ZHANG Qiang[1], SHI Xintai[1], CHAI Donglang[2], YAN Jinru[1]
(1. N0.16 Institute of No.9 Academe of China Aerospace Technology Corporation, Xi'an 710100, China; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new type of Mg-4Li-xCa (x=0.3~1.5%) alloy was designed and prepared. The microstructure of the alloy with different Ca contents was studied by SEM and XRD, and the solidification process of the alloy was analyzed. The effects of the addition of B and Y elements on the microstructure and mechanical properties of the alloy were discussed. The results show that, for Mg-4Li-xCa (x=0.3~1.5%) alloy, when containing Ca content of 1% or less, the microstructure is for single-phase α-Mg, when Ca content is 1.5%, the eutectic microstructure is (α+Mg_2Ca). The effect of Y on the fine grain strengthening of the alloy is significant, and the strength and elongation of the alloy can be improved simultaneously. The tensile strength and elongation of the alloy with 0.5%B can reach 250 MPa and 6.7%, respectively.

Key words: microstructure; solidification process; Mg_2Ca; mechanical properties

镁锂合金是目前合金里最轻的结构合金,其具有密度低,比强度、比刚度高、高的电导率和热导率等优点,被称为超轻合金。基于镁锂合金的优点,在汽车、3C (computers, communications and consumer electronics 计算机,通讯和消费电子产品)等行业的应用也具有很大的潜力,在军事方面的应用具有重要的战略意义[1-3]。

根据镁锂二元相图[4],可以将镁锂合金分为3种:α相镁锂合金、(α+β)双相镁锂合金和β相镁锂合金。由于二元镁锂合金力学性能低,耐腐蚀性能差,一般通过稀土、Ca、Mn、Al、Si 等合金化提高性能[5]。

Ca 的密度小于 Mg,并且可以在 Mg 中固溶及细化晶粒[6],其细化机理为 Ca 在 Mg 中固溶度小,被排挤到晶粒前沿,并在界面上形成薄膜,从而抑制了晶粒的长大从而提高合金强度,同时对组织的球化作用也较为明显[5,7]。姚广春和李红斌等人研究了 Ca 对 LZ92 合金的影响,发现 0.1%的 Ca 就可以细化晶粒及提高合金强度并且效果最为明显;随着含 Ca 量的增加,合金的强度升高,但伸长率有所下降[7-10]。Song 等人对 Mg-12Li-xCa(x=0-15%)组织进行了研究,结果表明,组织为 β 相+层片状 Mg_2Ca 两相共晶组织(β+Mg_2Ca),合金表面氧化时,首先出现在 β 相区里,而共晶部分几乎无氧化现象[11],此现象也说明了 Ca 的抗氧化能力。

因此,在镁锂合金中添加 Ca 相比传统的添加 Al、Ag 等高密度元素具有一定的优越性,既保持合金的超轻特性,又可使合金综合性能有所提高。由于单相 α 镁锂合金具备高的强度、硬度、抗腐蚀、抗氧化及高温稳定性能,本文作者设计了组织主要为单相 α 的 Mg-4Li-xCa 及 Y、B 元素的添加合金并制备,对组织进行分析及性能研究。

1　试验材料及方法

试验中采用纯镁锭(纯度>99.9%),纯锂锭(纯度>99.9%),镁钙中间合金(Ca%=30%),镁钇中间合金(Y%=79%),硼(分析纯)为原料,采用 ZG-0.6

收稿日期:2021-03-06
作者简介:张开望(1985—),陕西咸阳人,硕士,高级工程师.主要从事轻合金材料研发及制备.电话:13659256923,Email:KW19851008@126.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

型周期式中频熔炼感应炉熔炼，选用奥氏体不锈钢坩埚熔炼，高纯氩气进行保护。金属熔化后在670 ℃保温20 min，660～665 ℃静置5 min后浇注于水冷定模中。采用6 g苦味酸、5 mL乙酸、10 mL蒸馏水、100 mL酒精作为腐蚀剂，利用LEICA-DFC320型金相显微镜进行显微组织观察，JSM-6700F型扫描电镜进行微区组织观察，X Pert Pro型X射线衍射仪进行物相检测，扫描角度为20～80°按照GB/T 16865-1997《变形铝、镁合金加工制品拉伸试验用试样》进行拉伸试棒制备，并利用微机控制电子万能试验机进行拉伸试验，拉伸速率为0.5 mm/s。

2 结果与分析

2.1 显微组织

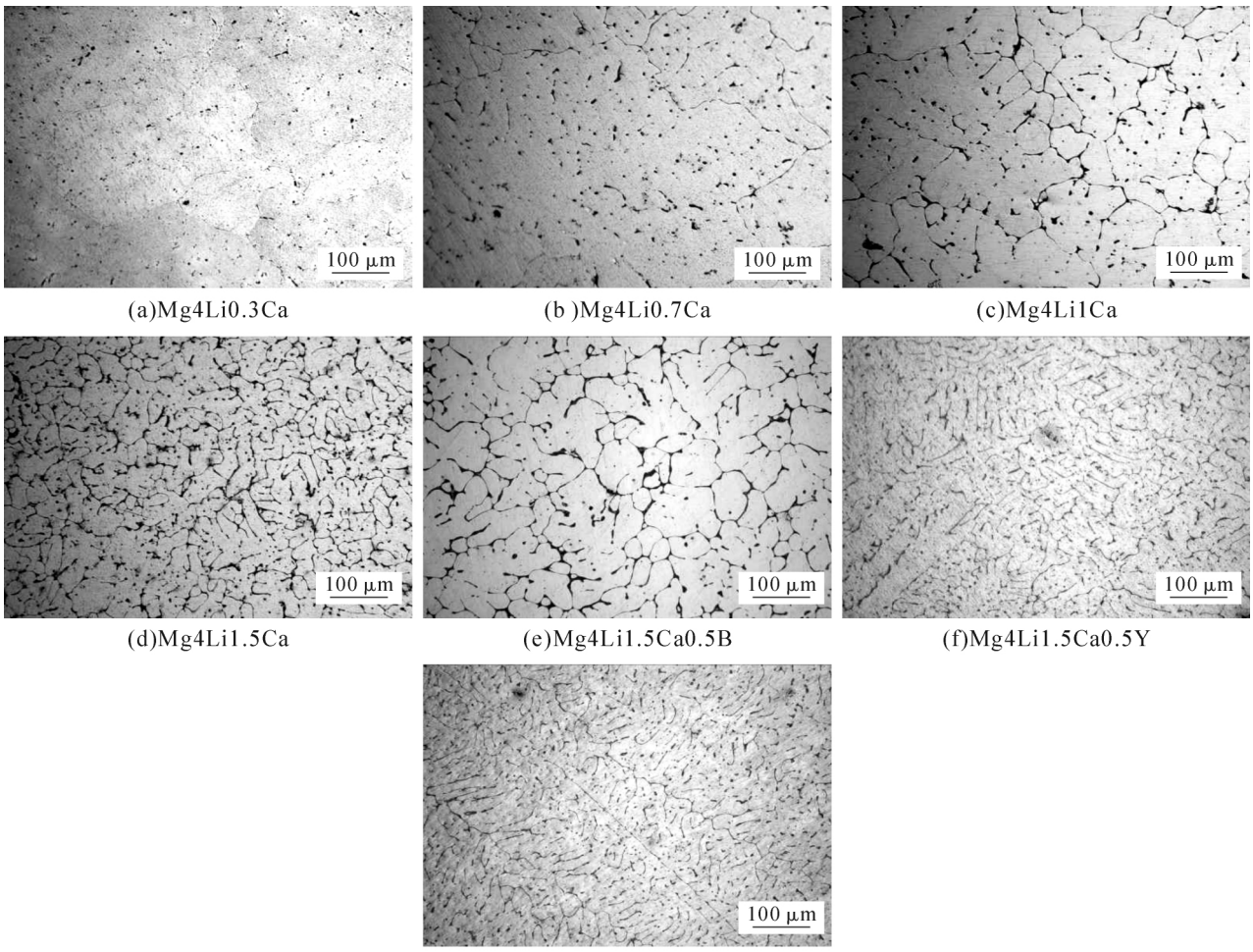
Mg-4Li-XCa合金的铸态合金显微组织如图1所示。图2为Mg-4Li-XCa合金XRD图，由图2可知，当含Ca量为1%时，组织为单相α。当Ca含量为1.5%时，组织为α和Mg_2Ca，结合图1及Mg-Li-Ca三元合金液相面投影图可知[12]，液相在凝固过程发生了以下反应：

$$L \xrightarrow[L\to\alpha_{初生}]{} L+\alpha_{初生} \xrightarrow[L\to\alpha+Mg_2Ca]{液相有剩余} \alpha_{初生}+(\alpha+Mg_2Ca)$$

由此可知，合金中白色的相为初生晶α，黑色组织为两相共晶(α+Mg_2Ca)。从图1中可以看出，当含Ca量1%时，组织为单相α，并且随着Ca含量的增加，晶粒不断得到细化。当Ca含量为1.5%，合金组织为α和共晶组织(α+Mg_2Ca)，并且随着含Ca量的增加，α晶粒尺寸不断减小，共晶组织含量增加，由此也证明了Ca具有细化晶粒的作用。由于合金在凝固过程中速度较快，所以初生晶均以树枝状生长。

在合金中添加微量的B后显微组织如图1(e)。与不添加B相比，显微组织腐蚀时间约为未添加B的2倍，结果表明了B可以提高Mg-Li-Ca合金的耐腐蚀性能。同时，B元素可以净化晶粒，从图1(e)中看出，与其他显微组织相比，添加B后，α晶粒内部干净、晶界清晰。

Y在固液界面前沿偏析，有效阻止晶粒的长大，同时可在α相中固溶[13]，图1(f)为合金添加微量Y后的显微组织，可以看出，与不添加Y的图1(a~ e)显微组织相比，晶粒尺寸明显减小，本实验条件下冷



(a)Mg4Li0.3Ca (b)Mg4Li0.7Ca (c)Mg4Li1Ca

(d)Mg4Li1.5Ca (e)Mg4Li1.5Ca0.5B (f)Mg4Li1.5Ca0.5Y

(g)Mg4Li1.5Ca0.5Y0.5B

图1 Mg-4Li-xCa合金铸态显微组织

Fig.1 As cast microstructure of Mg-4Li-xCa alloy

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

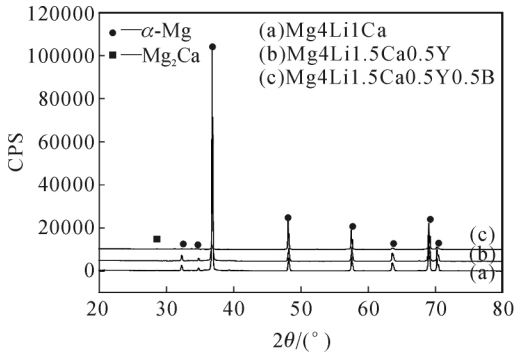
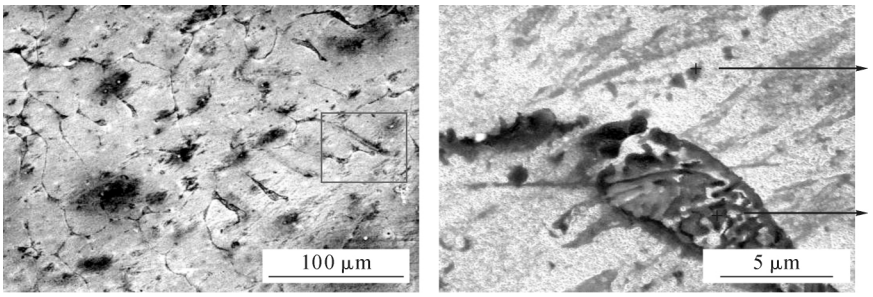


图 2 Mg-4Li-xCa 合金 XRD 谱
Fig.2 XRD pattern of Mg-4Li-xCa alloy

却速度较快，晶粒树枝状生长也较为明显。少量的 B 可有效改善共晶组织，和稀土元素的共同作用，使得晶粒细化效果更为明显[14]，合金在添加 Y 的基础上再添加 B，显微组织见图 1(g)，晶粒尺寸得到进一步细化。

2.2 微区分析

图 3 为 Mg4Li1.5Ca0.5B 基体及共晶组织 SEM 图和 EDS 分析结果，从图 3 可以看出，基体成分主要为 Mg，并含有少量的 Ca，结合 Mg-Ca 二元相图[4]可确定 Ca 是以固溶的形式存在于基体中。图 3 的共晶组织显示，共晶组织已经发生离异现象，在共晶含量较少的条件下，共晶组织中的 α 相会依附初生 α 相生长，剩余相单独存在。对共晶组织的剩余一相进行 EDS 分析，主要成分为 Mg 和 Ca，B 的原子量较小，在 EDS 分析中未能检测出。结合图 2 的 XRD 图可确定共晶组织中剩余相为 Mg_2Ca，再次验证共晶组织为（$\alpha+Mg_2Ca$）。



元素	重量百分比
Mg K	98.89
Ca K	1.11
总量	100.00

元素	重量百分比
Mg K	90.65
Ca K	9.35
总量	100.00

图 3 Mg4Li1.5Ca0.5B 合金 SEM 及 EDS 图
Fig.3 SEM and EDS images of Mg4Li1.5Ca0.5B alloy

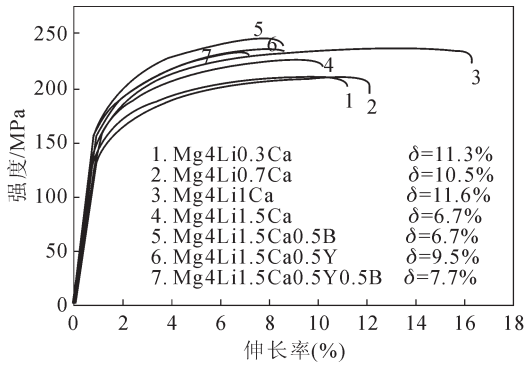


图 4 Mg-4Li-xCa 合金拉伸曲线
Fig.4 Tensile curves of Mg-4Li-xCa alloy

2.3 常温力学性能

图 4 为 Mg-4Li-xCa 合金的应力应变曲线，从图中可以看出，当含 Ca 量≤1%时，合金的强度处于 200~230 MPa，其中含 Ca 量为 1%时强度和延伸率均最高可达到 230 MPa 和 11.6%。此范围内 Ca 主要以固溶的形式存在于合金基体中，并随着 Ca 含量的升高，固溶强化效果越明显。含 Ca 量为 1.5%（曲线 4）时，强度和伸长率都有所下降，是因为合金中共晶组织增加，为脆性组织，从而降低合金的强度和延伸率。结合 Mg-B 二元相图[4]可知，少量的 B 与 Mg 可形成 MgB_2，起到第二相强化作用，在 Ca 含量为 1.5%的合金中加入微量 B（曲线 5）后其强度可达 250 MPa，伸长率未下降。由于 Y 的固溶强化和细晶强化作用，在合金中加入 Y（曲线 6）后，合金的强度和伸长率都有所提高，但其对强度提高的效果不如添加 B 优越。同时添加 Y 和 B 对强度和伸长率的影响处于分别单独添加元素之间。

3 结论

（1）对于 Mg-4Li-xCa(x=0.3%,0.7%,1.0%,1.5%)合金，当 Ca 含量≤1%时，组织为单相 α 相，含 Ca 量为 1.5%时，组织为 α 相和共晶（$\alpha+Mg_2Ca$），合金在凝固过程中发生以下反应：

$$L \xrightarrow[L\to\alpha_{初生}]{} L+\alpha_{初生} \xrightarrow[L\to\alpha+Mg_2Ca]{液相有剩余} \alpha_{初生}+(\alpha+Mg_2Ca)$$

（2）B 可以提高合金的耐蚀性、净化晶粒，同时 B 对合金强度的提高效果显著，在 Mg-4Li-1.5Ca 合金中添加 0.5 %B，合金强度可达到 250 MPa，伸长率为 6.7%。

（3）Y 对 Mg-4Li-1.5Ca 合金晶粒细化效果较为显著，可以同时提高合金的强度和伸长率。

参考文献：

[1] 刘正，张奎，曾小勤，著. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M].北京：机械工业出版社，2002.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[2] 乐启炽，崔建中. Mg-Li 合金最新研究进展及其应用[J]. 材料导报，2003，17 (12)：1-4.

[3] 曹富荣，崔建忠. 超轻镁合金的研究历史和发展状况[J]. 材料工程，1996(9)：3-5.

[4] ASM. Handbook of Tenary Alloy Phase Diagram [M]. American Society of Material Testing: New York, 1997.

[5] 孟祥瑞，巫瑞智. 超轻 Mg-Li 合金细晶强化与复合强化的研究现状[J]. 铸造技术，2009，30 (1)：116-119.

[6] 刘鹏，赵平. 热处理对 Mg-Li-Zn-Zr-RE 系镁合金及性能的影响[J]. 热加工工艺，2006，35(4)：40-42.

[7] 李红斌，姚广春. Ca 对超轻 Mg-Li-Al 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 铸造，2005，54(12) ：1276-1279.

[8] LI H B，YAO G C，GUO Z Q，et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy with Ca addition [J]. Acta Metallurgica Sinica，2006,19(5)：355-361.

[9] 李红斌，姚广春. Ca 对变形 Mg-9Li-2Zn 合金微观组织和机械性能影响[J]. 东北大学学报，2006，27(4)：438-441.

[10] LI H B，JI H B，YAO G C，et al. The influence of Ca on microstructure and mechanical properties of a Mg-9Li-2Zn sheet [J].Magnesium Technology，2006：487-494.

[11] SONG G S，KRAL M V. Characterization of cast Mg-Li-Ca alloys [J]. Materials Characterization，2005(54)：279-286.

[12] GROBNER J, SCHMIED-FETAER R. Phase equilibria，calorimetric study and thrmodynamic modeling of Mg-Li-Ca alloys [J]. Thermosetting Acta，2002(389)：85-94.

[13] 袁亲松，赵平. Y 对铸态 Mg-Li 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 铸造，2009，58(5) : 496.

[14] 张烁，宋江凤. 微量硼添加对镁合金组织和性能影响的研究进展[J] . 材料导报，2018，32(10)：3405-3408.

（上接第 274 页）

[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258: 160-172.

[4] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.

[5] KUMAR N A P K, LI C, LEONARD K J, et al. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation[J]. Acta Materialia, 2016, 113: 230-244.

[6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[7] 张勇，陈明彪，杨潇. 先进高熵合金技术[M]. 北京：化学工业出版社，2018.

[8] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.

[9] HAN Z D, CHEN N, ZHAO S F, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 84: 153-157.

[10] NIU Z, XU J, WANG T, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CoCrFeNiWx (x= 0, 0.2, 0.5) high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2019, 112: 106550.

[11] JIANG H, ZHANG H, HUANG T, et al. Microstructures and mechanical properties of Co2MoxNi2VWx eutectic high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2016, 109: 539-546.

[12] KANYANE L R, POPOOLA A P I, MALATJI N, et al. Spark plasma sintering consolidation of equi-atomic TiAlMoSiW high entropy alloy[J]. Procedia Manufacturing, 2019, 35: 968-973.

[13] OLESZAK D, ANTOLAK-DUDKA A, KULIK T. High entropy multicomponent WMoNbZrV alloy processed by mechanical alloying[J]. Materials Letters, 2018, 232: 160-162.

[14] GUO Y X, LIU Q B, ZHOU F. Microstructure and properties of Fe5Cr5SiTiCoNbMoW coating by laser cladding[J]. Surface Engineering, 2018, 34(4): 283-288.

[15] LV S, ZU Y, CHEN G, et al. An ultra-high strength CrMoNbWTi-C high entropy alloy co-strengthened by dispersed refractory IM and UHTC phases[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 1256-1264.

[16] YAN J, LI K, WANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of WMoNbCrTi HEAs sintered from the powders milled for different durations[J]. JOM, 2019, 71(8): 2489-2497.

[17] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. A novel low-activation VCrFeTaxWx (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 1) high-entropy alloys with excellent heat-softening resistance[J]. Entropy, 2018, 20(12): 951.

[18] SUN Z, LI X, WANG Z. Microstructure and mechanical properties of low activation Fe-Ti-Cr-V-W multi-principal element alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020: 152078.

[19] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 233-238.

[20] GUO S, HU Q, NG C, et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase [J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.

[21] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.

[22] SCHUSTER J C, PALM M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram[J]. Journal of phase equilibria and diffusion, 2006, 27(3): 255-277.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 **2021** 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52–64　国外发行号：M855　国内定价：25 元/本　海外定价：25 美元/本

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net