

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.008

耐热镁合金及其设计方法

热焱¹, 郭雨¹, 李彦姣², 董威¹, 王喜华¹

(1. 辽宁省交通高等专科学校机电工程系, 辽宁沈阳 110122; 2. 沈阳市法库县农业机械化技术推广中心; 2. 辽宁沈阳 110400)

摘要: 阐述了合金化、第二相及热处理对镁合金耐热性能的影响; 提出选择适宜的合金元素以在合金中形成热稳定性高的硬质相, 并通过合金化和热处理控制硬质相的尺寸及分布, 是提高镁合金耐热性的重要手段。

关键词: 耐热镁合金; 合金化; 第二相; 热处理

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)02-0170-03

Heat-resistant Magnesium Alloy and Design Methods

RE Yan¹, GUO Yu¹, LI Yanjiao², DONG Wei¹, WANG Xihua¹

(1. Department of Mechanical and Electronic Engineering, Liaoning Provincial College of Communications, Shenyang 110122, China; 2. Agricultural Mechanization Technology Promotion Center, Shenyang 110400, China)

Abstract: The influence of alloying, second phase and heat treatment on the heat resistance of magnesium alloys was discussed. It is suggested to select suitable alloying elements to form hard phases with high thermal stability in the alloy. Controlling the size and distribution of hard phase by alloying and heat treatment is an important means to improve the heat resistance of magnesium alloys.

Key words: heat-resistant magnesium alloy; alloying; second phase; heat treatment

镁合金具有密度小、比强度与比刚度高、易铸造、利于回收等优势, 在汽车、航空航天等领域得到了广泛应用^[1,2]。汽车的气门罩、变速箱和阀门壳等零部件通常在 150~200 °C 及 50~70 MPa 的条件下长时间工作^[3], 因此对镁合金部件的蠕变性能提出了较高的要求。

目前, 多采用合金化的方法来提高镁合金的蠕变能力^[2,4,7], 并取得了很大成效。本文从镁合金的合金化、第二相及热处理作为出发点, 浅析耐热镁合金的设计方法。

1 适宜的合金元素及其硬质相

根据 Von Mises 屈服准则, 如果多晶体材料发生塑性变形, 且在晶界上依然保持其完整性时, 要求每个晶粒必须至少存在 5 个独立的滑移系。众所周知, 镁为密排六方晶体, 只有 3 个几何滑移系和 2 个独立滑移系。因此, 基面上滑移系数目远小于 Von Mises 的判据要求。此外, 由于镁合金的滑移系数目较少, 使得在晶界产生很大的 Burgers 矢量, 导

致晶界处的应变增高。所以, 在高温应力作用下, 镁合金容易产生晶界滑动^[8,9]。

为了抑制晶界滑动, 采用合金化在晶界处生成热稳定性高的增强相, 对晶界起到钉扎作用, 从而提高镁合金的耐热性能。目前, 在镁合金中添加的稀土元素, 多以 Ce^[2]、Y^[4,5]、Sb^[6,7]、Bi^[9]、Sc^[10,11]、Gd^[12,13] 为主。这些稀土元素均会在晶界处形成具有良好热稳定性的金属间化合物, 提高镁合金蠕变性能。值得注意的是, 在 Mg-Al 基合金中, 稀土元素会优先与 Al 元素结合, 生成 Al₁₁RE₃ 相。当工作温度高于 175 °C 时, Al₁₁RE₃ 相变得很不稳定, 造成合金力学性能下降^[14]。稀土元素需要以中间合金的形式加入, 熔炼工艺复杂, 合金制备成本高。

Sn 是提高镁合金抗蠕变性能的另一种重要元素。据文献报道^[15], 在镁合金中加入 Sn 可以在晶界处生成热稳定性良好的 Mg₂Sn 相。当 Sn 含量达到 7% 时, 镁合金蠕变性能接近 AE42 合金; 当 Sn 含量达到 10% 时, 镁合金在 150 °C 下的蠕变性能优于 AE42 合金。但在 300 °C 下 Mg₂Sn 相不稳定^[16]。

在 Mg-Sn 合金中加入 Ca 元素, 通过调整 Sn/Ca 比, 能调节 Mg₂Ca、CaMgSn 和 Mg₂Sn 三者的析出量。当 Sn/Ca 比低于 3 时可抑制 Mg₂Sn 的析出^[17]、增加 Mg₂Ca 析出量, 从而提高合金的蠕变抗力。与 Mg₂Sn 相比, Mg₂Ca 能更有效地阻碍晶界滑移^[18]。同

收稿日期: 2018-07-05

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540494)资助项目

作者简介: 热焱(1977-), 辽宁沈阳人, 博士, 讲师, 研究方向:

耐热镁合金。电话: 02489708782,

E-mail: reyan2011@sohu.com

时,CaMgSn相(熔点1184℃)分布在晶界,且具有极高的热稳定性。

另外,在Mg-Al合金中加入Ca还可抑制Mg₁₇Al₁₂相的生成;当Ca/Al质量比小于0.8时,合金中会形成Al₂Ca相^[19]。Al₂Ca相主要沿晶界分布,热稳定性良好(熔点1079℃),高温硬度大^[20]。在高温下,硬度较高的金属间化合物相能够对基体和晶界起到增强作用,可通过钉扎晶界的方式有效阻碍晶粒的粗化,提高合金的蠕变抗性^[16,20]。表1为镁合

金中第二相在不同温度下的硬度,在一定程度上反映了含有该相时镁合金的耐热性能。

另外,在合金凝固后的冷却过程中,由于固溶度下降可能在晶界处析出第二相^[21]。如Sn在Mg中的固溶度从560℃时的14.85%快速降至200℃时的0.45%,导致在晶界处产生大量Mg₂Sn相^[15,22]。在380℃×22h固溶+240℃×46h时效的热处理条件下,Mg₂Sn相在Mg基体中均匀化并再次析出,从而对Mg-Sn合金的蠕变行为产生重要影响。

表 1 镁合金中各相在不同温度下的硬度(保持 60 min)
Tab. 1 Hardness value of the Mg alloy phase at different temperature

相的名称	20℃		150℃		200℃		250℃		300℃	
	HV		HV	降低(%)	HV	降低(%)	HV	降低(%)	HV	降低(%)
Al ₂ Ca	356		350	18	318	109	310	129	294	174
Mg ₂ Th	234		21	102	190	187	161	309	139	407
Mg ₂ Ce	158		145	82	117	206	102	355	85	460
Mg ₁₂ Nd	169		157	76	136	196	102	397	36	790
Mg ₂ Al ₃	175		149	147	104	407	42	760	13	927
Mg ₂ Ca	149		127	148	63	507	15	899	10	934
MgZn	246		124	491	99	597	53	783	21	915

2 硬质相的分布及细化

研究表明,热稳定性良好的CaMgSn相通过钉扎晶界的方式,可有效地阻碍热处理过程中的晶粒粗化^[6]。但是,CaMgSn相的形貌较为粗大,恶化了镁合金的性能^[2,4,5],通常采用添加Y、Ce等稀土元素进行细化。利用热处理也可改变第二相的形貌,如在500℃×24h的固溶条件下,铸态下针状的粗大CaMgSn相得到了细化,多以微小球状相的形式分布在晶粒内部^[16]。显然,当晶界处有耐高温的硬质骨架状相生成时,可在高温下对晶界起到钉扎作用,抑制晶界滑移。沈阳工业大学开发出的AX55-1.5Sn镁合金中的第二相具有硬质骨架状形貌,第二相在高温下的热稳定性良好^[25],合金具有较高的抗蠕变性能;在175℃×70MPa的条件下,最小蠕变速率为5.21×10⁻⁸s⁻¹,远远低于AE42镁合金。

3 结论

- (1)向镁合金中加入适宜的合金元素,形成热稳定性高的硬质相,有利于钉扎晶界、阻碍晶界滑移运动,从而提高合金高温强度。
- (2)通过加入适宜的合金元素和热处理工艺控制硬质相的尺寸及分布,使硬质相尺寸细小、分布均匀,特别是在晶界处有耐高温的硬质骨架状相生成时,可提高镁合金的耐热性能。

参考文献:

[1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application-potential [J]. Materials Science and Engineering A, 2001,302: 37-45.

[2] Yang M B, Ma Y L, Pan F S. Effects of little Ce addition on as-cast microstructure and creep properties of Mg-3Sn-2Ca magnesium alloy[J]. The Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 2009,19: 1087-1092.

[3] Luo A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications [J]. International Materials Reviews, 2004,49 (1): 13-30.

[4] Yang M B, Pan F S. Effect of Y addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Ca(wt%) magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering A , 2009,525: 112-120.

[5] Socjusz-Podosek M, Lityń ska L. Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003,80 (2): 472-475.

[6] Nayyeri G, Mahmudi R. Effect of Sb additions on the microstructure and impression creep behavior of a cast Mg-5Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010,527 (3): 669-678.

[7] Keyvani M, Mahmudi R, Nayyeri G. Effect of Bi, Sb, and Ca additions on the hot hardness and microstructure of cast Mg-5Sn alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2010,527 (29-30): 7714-7718.

[8] 李爱文,朱红梅,焦东玲,等.合金化提高镁合金抗蠕变性能的研究进展[J].材料导报,2008,22(11):74-79.

[9] 刘庆.镁合金塑性变形机理研究进展 [J].金属学报,2010,46 (11): 1458-1472.

[10] Nie J F. Effect of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2003,48: 1009-1015.

[11] Nie J F, Muddle B C. Precipitation in magnesium alloy WE54 dur-

- ing isothermal Aging at 250 °C [J]. Scripta Materialia, 1999, 40 (10): 1089-1094.
- [12] Negishi Y, Nishimura T, Kiryuu M. Phase diagrams of magnesium-rich portion, aging characteristics and tensile properties of Mg-heavy rare-earth metal(Gd, Dy)-Nd alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1995,45 (2): 57-63.
- [13] Anyanwn I A, Kamado S, Kojima Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys [J]. Materials Transations, 2001,42 (7): 1212-1218.
- [14] Humble P. Towards a cheap creep resistant magnesium alloy[J]. Materials Forum, 1997, 21: 51-46.
- [15] Liu H M, Chen Y G, Tang Y B, et al. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of as-cast Mg- (1-10)%Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440 (1-2): 122-126.
- [16] Han L H, Hu H, Northwood D O. Effect of Ca additions on the microstructural stability and mechanical properties of Mg-5%Sn alloy[J]. Materials Letters, 2008,62: 381-384.
- [17] Kozlov A, Ohno M, Abuleil T, et al. Phase equilibria, thermodynamics and solidification microstructures of Mg-Sn-Ca alloys, Part2: Prediction of phase formation in Mg-rich Mg-Sn-Ca cast alloys[J]. Intermetallics, 2008,16 (2): 316-321.
- [18] Kim D H, Lee J Y, Lim H K, et al. The effect of microstructure evolution on the elevated temperature mechanical properties in Mg-Sn-Ca system [J]. Materials Transactions, 2008, 49 (10): 2405-2413.
- [19] Luo A A, Michael P, Powell B R. Creep and microstructure of magnesium-aluminum-calcium Based Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33 (3): 567-574.
- [20] 中国机械工程学会, 中国材料研究学会, 中国材料工程大典编委会. 材料工程大典第 4 卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [21] 屠海令, 干勇. 金属材料理化测试全书[M]. 北京: 化学工业出版社 2006.
- [22] Wei S, Chen Y, Tang Y, et al. Compressive creep behavior of as-cast and aging-treated Mg-5wt%Sn alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492 (1-2): 20-23.
- [23] 郭瑞华, 樊易, 李慧琴, 等. 热处理对 Mg-2.6Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金微观组织及晶粒度的影响 [J]. 热加工工艺, 2017, 46 (2): 218-222.
- [24] Rolletta D, Srolovitz D J, Anderson M P. Simulation and theory of abnormal grain growth-anisotropic grain boundary energies and mobilities[J]. Acta Metallurgica, 1989, 37 (4): 1227-1240.
- [25] 彭冠乔. Mg-5Al-5Ca-xSn 合金组织与蠕变性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.

(上接第 169 页)

参考文献:

- [1] 李贵茂, 王恩刚, 张林, 等. 形变原位 Cu-Ag 复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24 (3): 80-85.
- [2] Sakai Y, Schneider-Muntau H-J. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires[J]. Acta Metall, 1997, 45(3): 1017-1023.
- [3] Hong S I, Hill M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites[J]. Mater Sci Eng, 1999, A264(1-2): 151-158.
- [4] Sakai Y, Inoue K, Maeda H. New high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloy sheets[J]. Acta Metall, 1995, 43(4): 1517-1522.
- [5] 张雷, 孟亮. 合金元素对 Cu-Ag 合金组织、力学性能和电学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1218-1223.
- [6] 张晓辉, 宁远涛, 李永年, 等. 大变形 Cu-10Ag 原位纤维复合材料的结构和性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 115-119.
- [7] Han K, Embury J D, Sims J R, et al. Fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composite conductors[J]. Mater Sci Eng, A, 1999, 267(1): 99-114.
- [8] Han K, Vasquez A A, Xin Y, Kalu P N. Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu-25 wt% Ag [J]. Acta Mater, 2003, 51: 767-780.
- [9] 李贵茂, 王恩刚, 张林, 等. 强磁场对 Cu-25Ag 合金凝固、拉拔组织及导电性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 701-704.
- [10] G M Li, Y Liu, Y Su, et al. Influence of high magnetic field on as-cast structure of Cu-25wt%Ag alloys [J]. China Foundry, 2013, 10 (3): 162-167.
- [11] 曹志强, 杨森, 任振国. 电磁搅拌下 Al-6.6%Si 合金非枝晶组织形成机制探讨[J]. 铸造, 2006, 55(11): 1126-1129.
- [12] Li D N, Luo J R, Wu S S. Study on the semi-solid rheocasting of magnesium alloy by mechanical stirring [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129: 431-434.
- [13] Nirounmand B, Xia K. 3D study of the structure primary crystals in a rheocast Al-Cu alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 283: 70-75.

书讯

《铸造缺陷及其对策》

由日本铸造工学会编写, 由大连理工大学张俊善教授和尹大伟先生翻译成中文, 机械工业出版社出版。通俗易懂地解说各种铸造缺陷, 能够帮助现场的铸造技术人员及时判断他所遇到的缺陷属于何种类型的缺陷, 找出缺陷产生的原因及解决方案, 是铸造相关人员的好帮手。全书分 8 部分, 247 页, 234 千字。16 开, 精装, 定价 58 元, 特快专递邮购价: 80 元。

邮购地址: 铸造技术杂志社

(710048 西安理工大学 608 信箱)

联系人: 李巧凤 029-83222071