

高强变形镁合金研究现状及发展趋势

刘楚明¹ 郑梁¹ 王松涛² 肖宏超¹ 徐璐¹

(1 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

(2 哈尔滨理工大学机械动力工程学院,哈尔滨 150080)

文 摘 大规格高强镁合金构件的研究开发对于推进镁合金的大规模应用意义重大,并引起国内外的广泛关注及高度重视。本文综述了常规高强镁合金、含稀土高强镁合金、新型塑性变形工艺及大规格镁合金的研究现状,指出了高强镁合金研究存在的问题及今后的研究方向。

关键词 大规格,高强镁合金,稀土,新型塑性变形工艺

Research Status and Development Tendency on High Strength Wrought Magnesium Alloys

Liu Chuming¹ Zheng Liang¹ Wang Songtao² Xiao Hongchao¹ Xu Lu¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(2 School of Mechanical and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Abstract High strength magnesium alloy parts with big sizes are significant to enhance the large scale application of magnesium alloys. At present, the research and development on high strength magnesium alloys have received much attention all over the world, and consequently many researches have been carried out. In this paper, the latest research and development status of conventional high strength magnesium alloys, especially the research on high strength magnesium alloys containing RE elements, novel plastic deformation craft and magnesium alloy parts with big sizes, are reviewed, and the existing problem and research tendency are also analyzed and pointed out respectively.

Keywords Big size, High strength magnesium alloys, RE, Novel plastic deformation craft

0 引言

镁合金是目前使用的最轻的金属结构材料,其密度为 1.74 g/cm^3 ,仅相当于铝的 $2/3$,钢的 $1/4$ 。同时镁合金还具有比强度高、比模量高、阻尼减振、电磁屏蔽、易于加工成形和容易回收等优点,被人誉为“21 世纪绿色工程金属”^[1]。目前镁合金已成为国防军事、航空航天、汽车、电子通信等工业领域的重要材料,尤其是我国大飞机、绕月、高速轨道交通、电动汽车等大型工程项目的启动,对镁合金有更大的期望,也提出了更高的要求。使用镁合金制造汽车零部件,不仅能够减轻汽车自身质量、降低油耗,而且有助于汽车减振,从而改善汽车的舒适性和安全性;在国防军工领域,降低结构质量意味着提高武器的射程和精度,也可以提高飞行器的机动性能,还可以降低能量消耗。

目前镁合金的应用远不如同期发现的铝合金那么广泛,因为镁合金产品的生产还有些技术难点尚

未克服:(1)目前的镁合金绝对力学性能仍然偏低,虽然目前通过一定手段可以提高其强度,但往往是以牺牲韧性为代价的,所以高强镁合金的应用依然没有重大突破;(2)镁合金室温塑性差、加工成形能力远不如铝合金、铜合金、钢铁,高强镁合金在轧制锻造过程中容易开裂,一般只能通过挤压等极少数加工方法生产,但是由于镁合金的变形抗力比较大,所以镁合金加工对设备要求比较大;(3)由于镁化学性质活泼,所以镁合金耐蚀性较差,不能直接在较潮湿的环境中使用,这是限制镁合金大量应用的又一障碍;(4)目前镁合金产品尺寸较小,不能生产大规格的结构件,这也是高强镁合金广泛应用受限制的一个重要方面;镁合金强度的提高一般都是通过添加大量合金元素来实现的,这就导致合金铸造开裂倾向严重,尤其是大规格锭坯的铸造非常困难。因此,发展大规格高强镁合金及其加工方法是近年镁合金研究的重要

收稿日期:2011-10-28

基金项目:自然科学基金资助项目(51074186)

作者简介:刘楚明,1960 年出生,博士,教授,主要从事有色金属材料性能、组织及加工工艺研究。E-mail:cmliu@mail.csu.edu.cn

课题,目前国际国内的镁合金材料及其工艺研究基本上是围绕解决以上几个方面的问题而展开的。本文将简述近年来国内外开展这方面研究所取得的一些进展。

1 高强镁合金开发

针对镁合金强度较低的问题,研究者在合金化及热处理工艺方面进行了大量的研究,并形成了常规高强镁合金、稀土高强镁合金等比较成熟的体系。

1.1 常规高强镁合金

近年来,一些学者在现有的 AZ 系和 ZK 系合金的基础上,通过优化合金成分,开发了只含常规合金元素的高强镁合金,如 AZ113、AZ151、ZM61 等。张金龙等制备了 AZ113 镁合金,并对其进行了挤压,晶粒由原来的 120 μm 减小到 30 μm ,抗拉强度从 213 MPa 提高到 353 MPa,断后伸长率从 2.8% 提高到 9.5%;随后经 T5 处理后,合金的抗拉强度达到最大值 420 MPa^[2]。Zhang Jing 在 Mg-Zn 系合金的基础上加入微量稀土 Er,开发了高强高韧、低成本的 Mg-9Zn-0.6Zr-0.6Er 合金,其屈服强度为 342 MPa,抗拉强度达到 372 MPa,伸长率为 18%^[3]。

1.2 稀土高强耐热镁合金

稀土在镁合金中有显著的强化效果,探明稀土元素强化的微观机理,发展高强度稀土镁合金是镁合金研究的一个热点。

在镁合金中加入 Nd,能够提高合金的高温强度,并使铸件组织致密。在 Mg-Zn-Zr 合金中加入 Nd,开发出 Mg-Nd-Zn-Zr (ZM) 系合金。Ding Wenjiang 等研究表明,Mg-4.4Zn-1.2Nd-0.35Zr 合金在低于 473 K 时有较高的抗拉强度,而 Mg-4.4Zn-2Nd-0.35Zr 合金在高于 523 K 时显示出较高的抗拉强度^[4]。WE43 (4% Y-3% Nd-0.5% Zr) 是目前应用比较广泛的一种高强稀土铸造镁合金。Alok Singh 等通过挤压激冷铸造 Mg₉₃Zn₆Y 合金,将合金的晶粒尺寸细化到 1 μm ,获得屈服强度大于 400 MPa,伸长率大于 11% 的高强高韧镁合金^[5]。本课题组研究者通

过调整 WE43 合金的固溶和时效工艺,已将其强度提高到 300 MPa。此外,在 WE43 基础上,通过添加 Zn 元素,利用传统铸造和热处理工艺研制出 330 MPa 的高强稀土镁合金。

Gd 和 Y 具有良好的时效强化作用,添加 Gd 和 Y 能够明显提高镁合金的强度。近年来,国内外在 Mg-Gd-Y 方面做了大量的研究工作。Xiao^[6] 将摩擦搅拌工艺引入 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 镁合金铸造,获得了超乎寻常的晶粒细化效果 (6.1 μm),经过 T6 处理后获得了 439 MPa 的高强铸造镁合金。T. Honma 等研究了 Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr 合金不同时效时间的过饱和固溶体的分解产物的形貌和结构,从而确定了该合金的时效析出序列和相变模型 (图 1)^[7],该合金的析出序列为 (SSSS) \rightarrow β'' \rightarrow β' \rightarrow β 。Mg-Zn-RE 合金中形成的长周期有序结构具有非常明显的强化作用,并且高温下非常稳定,从而可以提高该系合金的高温力学性能。作者通过对 Mg-10Gd-6Y-2Zn-0.6Zr 合金中 LPSO 结构及其对力学性能的影响的研究发现 LPSO 结构是通过影响过饱和固溶体的分解过程来产生强化作用的 [图 2(a)]^[8]。T. Homma 等在 Mg-10Gd-5.66Y-0.65Zr 合金中添加 1.6% 的 Zn,利用传统的铸造挤压-T5 工艺制备了抗拉强度为 542 MPa 的超高强镁合金棒材^[9]。S. M. He 等利用传统热挤压方法制备出抗拉强度为 397 MPa 的 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金^[10]。I. A. Anyanwu 等利用传统热轧方法制备的 Mg-12Gd-1.9Y-0.69Zr 合金和 Mg-17Gd-0.51Zr 合金屈服强度都在 360 MPa 以上,抗拉强度都在 400 MPa 以上^[11]。作者利用传统挤压工艺制备出厚度 10 ~ 35 mm、宽度 50 ~ 180 mm、长度 > 2 000 mm、抗拉强度 > 460 MPa、屈服强度 > 390 MPa、伸长率 > 3% 的稀土镁合金厚板和 Φ 20 ~ 60 mm、长度 > 3 000 mm、抗拉强度 > 455 MPa、屈服强度 > 400 MPa、伸长率 > 3% 的合金。挤压合金的金相组织如图 2 (b) 所示。

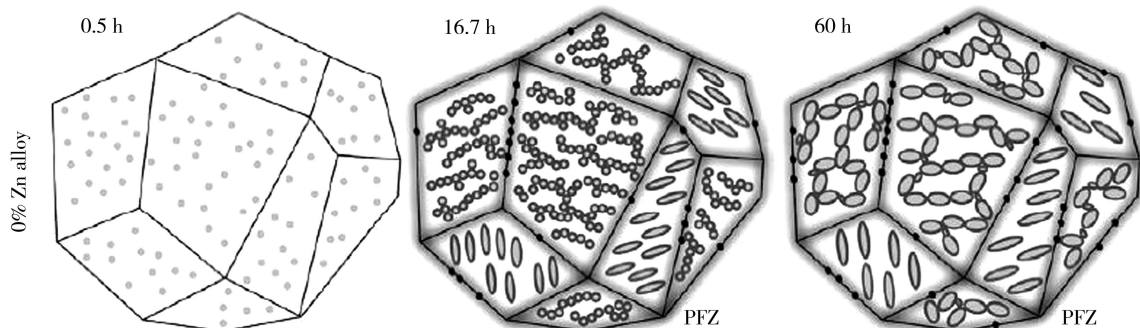
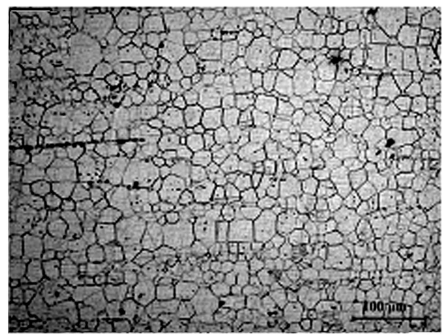
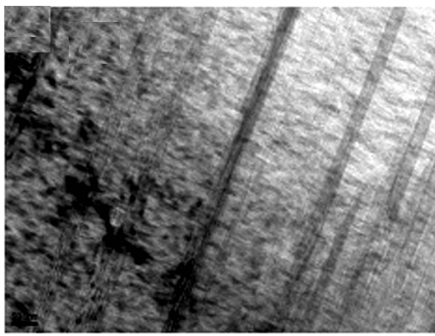


图 1 Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr 合金 225 $^{\circ}\text{C}$ 等温时效的析出示意图

Fig. 1 Precipitation schematic diagrams of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr alloy aged at 225 $^{\circ}\text{C}$



(a) Mg-10Gd-6Y-2Zn-0.6Zr合金峰值时效

(b) 大规格高强挤压镁合金

图2 Mg-10Gd-6Y-2Zn-0.6Zr合金峰值时效的TEM形貌和大规格高强挤压镁合金的金相组织

Fig.2 TEM images of peak-aged Mg-10Gd-6Y-2Zn-0.6Zr alloys and optical image of high strength extruded magnesium alloy with big sizes

2 新型高强高韧变形镁合金加工技术

传统铸造镁合金组织都很粗大、力学性能较差,镁合金层错能较低,变形过程中易发生动态再结晶,大多数情况下都是通过塑性变形来细化镁合金晶粒,改善其力学性能。传统的塑性变形手段包括:挤压、轧制、锻造等。由于镁合金是六方结构,塑性变形能力较差,传统的单一的塑性变形方法已难以进一步提高其力学性能。针对这一难点,很多研究者引入新型的塑性变形手段,或者结合传统变形方式以提高镁合金成形性能。

大塑性变形技术(SPD),具有强烈的晶粒细化效果,可以直接将材料的内部组织细化到亚微米乃至纳米级,已被国际材料学界公认为是制备块体纳米和超细晶材料的最有前途的方法^[12]。大塑性变形技术包括:等通道转角挤压、累积叠轧等。

等径角挤压技术(ECAE)的基本原理是:挤压模具内有两个截面相同的通道,挤压时,材料在冲头的作用下经过两通道的转角处(常见的内交角为 90° 和 120°)产生局部大剪切塑性变形。多次反复挤压可使各次变形的应变累积迭加,得到相当大的总应变量^[13]。M. Eddahbi等研究了Mg-Ni-Y-RE合金在传统挤压和等径角挤压过程中的组织演变,结果表明,在 400°C 传统挤压后的平均再结晶晶粒尺寸为 $4\sim 5\ \mu\text{m}$,并且还有未发生再结晶的带状组织存在;在 $270\sim 375^\circ\text{C}$ 等径角挤压后的晶粒尺寸降到 $1\ \mu\text{m}$ 以下^[14]。Matsubara等采用挤压+ECAE工艺对Mg-9Al合金进行研究,发现在 350°C 常规挤压后,晶粒尺寸由铸态的 $50\ \mu\text{m}$ 减小到 $12\ \mu\text{m}$,然后在 200°C 进行2道次等径角挤压后得晶粒尺寸为 $0.7\ \mu\text{m}$ 。细化后的材料获得了低温超塑性(150°C ,应变速率为 $1.0\times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 时,伸长率为800%)和高应变速率超塑性(225°C , $1.0\times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$,伸长率达到360%)^[15]。陈彬

采用大塑性变形制备的Mg-Y-Zn合金在 250°C 时获得 $\sigma_b=400\ \text{MPa}$, $\sigma_{0.2}=340\ \text{MPa}$, $\delta=20\%$ 的综合力学性能^[16]。

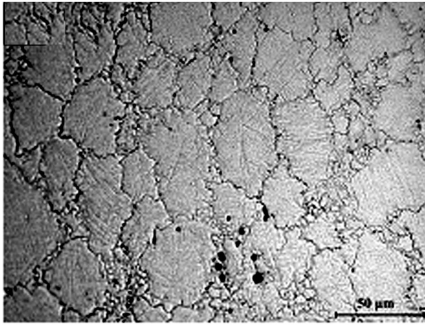
累积轧制(accumulative roll-bonding)是将板材裁剪、堆垛、轧制,再裁剪进行下次循环,以获得需要的累积应变量^[17]。累积轧制细化晶粒能力强,与ECAE细化能力相当,轧制道次越多,组织越均匀。詹美燕等对AZ31镁合金板材进行累积轧制,将晶粒细化到 $3.16\ \mu\text{m}$,并获得平均抗拉强度 $303\ \text{MPa}$ 和平均伸长率为29%的综合力学性能^[18]。

尽管等径角挤压和累积轧制技术有很强的晶粒细化作用,能够较大程度的提高伸长率,但是其对强度的提高几乎没有帮助,并且这种大塑性变形方式只在稀土含量较少或不含稀土的合金中成功运用,如AZ系、ZK系合金。对于重稀土含量较高的Mg-Gd-Y系合金,变形抗力较大、塑性太差,无法对其采用大塑性变形。

结合两种或多种传统塑性变形工艺应用于镁合金是改善镁合金塑性变形能力,提高综合力学性能的又一思路。R. G. Li等结合挤压、冷轧和时效工艺研制出屈服强度为 $445\ \text{MPa}$,抗拉强度为 $482\ \text{MPa}$ 的高强Mg-14Gd-0.5Zr镁合金薄板^[19]。本课题组结合锻造和轧制工艺研制了一种高强耐热Mg-Gd-Y系合金,利用多向锻造开坯,制备厚度为 $30\sim 80\ \text{mm}$ 的厚板;然后采取热轧方法,将厚板轧制成 $2\sim 10\ \text{mm}$ 的薄板,最大总压下量达到90%以上;轧制后时效处理,室温时合金抗拉强度 $\geq 475\ \text{MPa}$,屈服强度 $\geq 440\ \text{MPa}$,伸长率 $\geq 3\%$; 250°C 时抗拉强度 $\geq 330\ \text{MPa}$,伸长率 $\geq 12\%$;轧制样品的显微组织见图3(a)。这种制备方法扩大了镁合金的应用范围,特别是能够满足航空航天工业上的应用。本课题组结合热挤压和快速强力冷变形工艺制备出了超高强镁合金棒材。将

镁合金半连续铸造坯料预变形形成棒材,再利用强力变形方法制备出超高强镁合金。由于快速强力变形能使合金发生显著加工硬化,加工后再配合适当的等温时效,使合金抗拉强度 >600 MPa,屈服强度 >540

MPa,伸长率 $>1\%$,其显微组织见图3(b),从而可满足交通运输工、通讯电子、航空航天等领域对高强度镁合金的需求,扩大镁合金的应用范围。



(a) 锻造-轧制态合金



(b) 挤压-旋锻态合金

图3 锻造-轧制态和挤压-旋锻态合金的金相组织

Fig. 3 Optical image of forged-rolled and extruded-rotating forged alloy

3 镁合金防护技术

针对镁合金耐蚀性较差的问题,研究者在镁合金防护方面进行了大量研究工作,净化合金成分及改变合金微观结构都可以提高镁合金的耐蚀性^[20-21]。目前应用最广的防护方法是表面处理技术,镁合金表面处理技术包括:金属镀层、阳极氧化、有机涂层、沉积技术。阳极氧化技术和金属镀层技术是传统防护技术,在镁合金中也有较多的应用。本课题组为提高Mg-Gd-Y-Zr 高强镁合金的耐蚀性能,开发了一种适用于该合金化学镀镍工艺,使其耐盐雾实验达210 h,热震温度达到260℃。Angelini 等将等离子辅助化学气相沉积法引入镁合金,使镁合金耐蚀性得到了很大提高^[22]。

4 大规格镁合金生产

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。稀土含量越高,铸造残余应力就越大,就越容易开裂。所以对于稀土含量较高的Mg-Gd-Y系合金,大规格铸锭的生产难度非常大,由于铸锭尺寸的限制,大规格变形镁合金生产也难以实现,所以镁合金的铸造工艺也是目前的一个研究热点。丁文江等结合涂层转移制芯技术和低压铸造技术,并采用双炉熔炼和压力转炉方式,开发了镁合金大型铸件的精密低压铸造成型工艺,目前已制备出100 kg的镁合金铸锭^[23]。作者利用传统半连续铸造,通过控制浇注温度,冷却速度及拉锭速度、结晶器内液面高度等工艺参数获得无裂纹、表面平整光洁、组织细化且均匀、无溶质偏析的直宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第1期

径为220~505 mm、长度为1 000~5 000 mm的超大规格高强镁合金铸锭,满足航空航天、信息电子、交通运输等领域所需高强耐热镁合金材料对超大规格铸锭的需求。

5 高强镁合金的发展趋势

镁合金的研究虽然已取得了一些进展,高强镁合金(>350 MPa)和超高强镁合金(>500 MPa)相继出现,但是仍存在很多亟待解决的难题,难以适应镁合金快速发展的需要。今后镁合金研究应在现有研究成果基础上,从高强耐热镁合金研制、大规格变形镁合金制备工艺、高韧镁合金等针对以下内容进行深入研究以实现基础理论和工业应用的新突破。

(1) 镁合金的耐热性能是加速镁合金大规模应用的一个技术瓶颈。确定晶界滑移在镁合金高温蠕变变形中的作用,阐明镁合金宏观蠕变模式与蠕变机理之间的内在联系都是提高镁合金耐热性能需要解决的理论问题。此外,具有高温稳定性的长周期有序堆垛结构的合金,特别是Mg-RE-Zn合金,在经塑性变形后,能够使长周期结构在合金中呈弥散状均匀分布,从而极大地提高了合金的高温力学性能。

(2) 尽管目前已有少量大规格镁合金铸锭生产,但是镁合金铸态力学性能较差,且形状简单,难以直接应用,必须通过塑性变形细化组织,提高力学性能并制成形状复杂的构件。镁合金的塑性加工工艺一直以来都是亟待解决又倍受人关注的难题,由于大规格镁合金变形的不均匀性更为严重,加工成形更是难上加难。然而航空航天、国防军工对大规格高强变形镁合金的需求促使研究者进一步探索大规格高强变

形镁合金的加工成形。等温锻造和等温轧制可以精确控制镁合金的变形温度,有助于发挥其塑性。

(3)绝大多数高强镁合金强度的提高都是以牺牲韧性为代价的,目前超高强镁合金的断裂伸长率都在5%以下,难以实际应用。利用大塑性变形进一步细化晶粒,制备微米级、亚微米级超细晶镁合金有助于提高镁合金韧性,获得高强高韧镁合金。大塑性变形难以应用于大规格镁合金,所以扩大大塑性变形技术的应用范围对于高强镁合金的发展将起到举足轻重的作用。

(4)尽管镁合金的强度与韧性已能够满足部分结构件的要求,但镁合金焊接又成为研究者必须攻克的技术难题,搅拌摩擦焊是可应用于镁合金的非常有前景的焊接技术,必将成为镁合金研究的重点。

参考文献

[1] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书(第8卷)-非铁合金的结构与性能-镁基合金[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 118

[2] 张金龙, 王智民, 宋文娟, 等. AZ113 镁合金显微组织和力学性能的研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(12): 15-22

[3] Zhang J, Ma Q, Pan F. Effects of trace Er addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Zr alloy [J]. Materials and Design, 2010, 31(9): 4043-4049

[4] Ding W J, Li D Q, Wang Q D, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-rolled Mg-Zn-Nd-Zr alloys [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 483-484: 228-230

[5] Singh A, Osawa Y, Somekawa H, et al. Ultra-fine grain size and isotropic very high strength by direct extrusion of chill-cast Mg-Zn-Y alloys containing quasicrystal phase [J]. Scripta Mater., 2011, 64(7): 661-664

[6] Xiao B L, Yang Q, Yang J, et al. Enhanced mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr casting via friction stir processing [J]. J. Alloys Compd., 2011, 509(6): 2879-2884

[7] 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 Mater., 2007, 55(12): 4137-4150

[8] Zheng L, Liu C M, Wan Y C, et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-10Gd-6Y-2Zn-0.6Zr (wt%) alloy [J]. J. Alloys Compd., 2011, 509(35): 8832-8839

[9] Homma T, Kunito N, Kamado S. Fabrication of extraordinary high-strength magnesium alloy by hot extrusion [J]. Scripta Mater., 2009, 61(6): 644-647

[10] 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]. J. Alloys Compd., 2007, 427(1/2): 316

[11] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Mater. Trans., 2001, 42: 1206

[12] Valiev R Z. Nanomaterial advantage [J]. Nature, 2002, 419: 887-888

[13] Iwahashi Y, Wang J T, Horita Z J. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials [J]. Scripta Mater., 1996, 35: 143-146

[14] Eddahbi M, Pérez P, Monge M A, et al. Microstructural characterization of an extruded Mg-Ni-Y-RE alloy processed by equal channel angular extrusion [J]. J. Alloys Compd., 2009, 473(1/2): 79-86

[15] Matsubara K, Miyahara Y, Horita Z, et al. Developing superplasticity in a magnesium alloy through a combination of extrusion and escape [J]. Acta Mater., 2003, 51(11): 3073-3084

[16] 陈彬. 大塑性变形高强度 Mg-Y-Zn 合金的显微组织、力学性能及强化机制研究 [D]. 上海交通大学, 2007

[17] Pérez-Prado M T, del Valle, Ruano O A. Grain refinement of Mg-Al-Zn alloys via accumulative roll bonding [J]. Scripta Mater., 2004, 51(11): 1093-1097

[18] Zhan Meiyuan, Li Yuanyuan, Chen Weiping. Improving mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy sheets through accumulative roll-bonding [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18: 309-314

[19] Li R G, Nie J F, Huang G J, et al. Development of high-strength magnesium alloys via combined processes of extrusion, rolling and ageing [J]. Scripta Mater., 2011, 64(10): 950-953

[20] 王喜峰, 齐公台, 蔡启舟, 等. 混全稀土对 AZ91 镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀行为的影响 [J]. 材料开发与应用, 2002, 17(5): 34-37

[21] Ambat R, Aung N, Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2002, 42: 1433-1455

[22] Angelini E, Grassini S, Rosalbino F, et al. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behavior of Mg alloy coated with PECVD organ silicon thin film [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46: 107-111

[23] 丁文江, 彭立明, 付彭怀, 等. 高性能镁合金发展现状与趋势 [C]// 五届中国有色合金及特种铸造国际会议, 2007: 17-23

(编辑 李洪泉)