

压铸镁合金的研究进展及发展趋势

New Research Development and Its Prospect on
Die-cast Magnesium Alloys

杨少锋, 王再友

(南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167)

YANG Shao-feng, WANG Zai-you

(School of Material Engineering, Nanjing Institute of
Technology, Nanjing 211167, China)

摘要: 本文对镁合金现有的各种压铸技术、添加元素提高镁合金蠕变性能、耐蚀性能和镁合金熔炼新技术等方面的研究进展进行了综述;分析了压铸技术、添加合金元素以及对熔体进行净化和气体保护对压铸镁合金抗高温蠕变和耐腐蚀性能的作用;最后,指出了今后压铸镁合金的发展方向。

关键词: 压铸;镁合金;合金元素;抗蠕变性能;耐腐蚀性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.11.014

中图分类号: TG146.2⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)011-0081-08

Abstract: The technology of die-cast magnesium alloy, improvement creep resistance and corrosion property, smelting technology, is summarized. The effect of technology of die-cast and alloying elements with smelting technology on creep resistance and corrosion property of die-cast magnesium alloy is analyzed. The subjects are discussed individually and recommendations for further study are listed in the final section.

Key words: die-cast; magnesium alloy; alloying element; creep resistance; corrosion property

镁合金质量轻、比强度和比刚度高、减震性好、屏蔽和导热性优良、成形加工性好、易于回收等优点被誉为“21世纪绿色工程材料”,广泛应用于航空、航天、汽车和电子等行业^[1-5]。由于镁元素物理化学性质的原因,尚存在一系列问题制约着镁合金的规模应用和产业化进程,主要包括三方面:第一,镁合金常温力学性能偏低、中高温抗蠕变性能差,目前镁合金一般只能用于一些非承载、非耐热性零部件,适合于在120℃以下的工作环境^[6-9];第二,镁合金对酸、碱、盐腐蚀抵抗能力差,使用过程中存在严重的表面化学腐蚀、电化学腐蚀;第三,镁及常用镁合金易于氧化,在高温下(尤其是熔化后)遇氧就会激烈燃烧、甚至爆炸,高温阻燃保护及其带来的环境问题^[10-15]。

镁合金按照成形方法不同,主要分为铸造镁合金和变形镁合金。其中,90%以上的镁合金部件为铸造镁合金,并且主要为压铸镁合金。目前,常见的商用压铸镁合金系列,主要包括AZ系(Mg-Al-Zn)、AM系(Mg-Al-Mn)、AE系(Mg-Al-RE)、EZ系(Mg-RE-Zn)、ZK系(Mg-Zn-Zr)和WE系(Mg-RE-Zr)等^[16],如AZ91、AM50、AE42等压铸镁合金广泛应用于汽

车、航空等工业。

为使轻质压铸镁合金在各类工业部件中得到广泛应用,应提高压铸镁合金的各种性能,为产品设计者对合金选择提供更广泛的品种。因此,本文对压铸镁合金压铸技术、提高力学性能、耐蚀性能和熔炼技术等四方面的最新研究进展进行综述,为压铸镁合金结构件的研究和应用提供一定的参考。

1 镁合金压铸技术

压铸镁合金与其他压铸合金相比,具有较低的密度、熔点、动力学黏度、比热容和相变潜热等特点。近年来,随着科学技术的快速发展,在传统压铸成形技术(冷室、热室)的基础上,一些新的压铸方法包括真空压铸、充氧压铸、半固态压铸、计算机模拟技术等多种新的成形工艺及技术也相继应用于镁合金生产。

1.1 传统镁合金压铸技术

最早的压力铸造机械出现在19世纪初期。压铸机通常按压室的受热条件的不同分为冷压室压铸机(简称冷室压铸机)和热压室压铸机(简称热室压铸机)

两大类。图 1 为压铸的示意图。热室压铸机结构简单,操作方便,生产率高,工艺稳定,铸件夹杂少,质量好。但由于压室和压射冲头长时间浸在金属液中,极易产生黏结和腐蚀,影响使用寿命,且压室更换不便,因此它通常用于压铸锌合金、铅合金和锡合金等低熔点合金;卧式冷室压铸机压力大,操作程序简单,生产率

高,一般设有偏心和中心两个浇注位置,且可在偏心与中心间任意调节,比较灵活,便于实现自动化,设备维修也方便,因此广泛用于压铸各种有色金属铸件,也适用于黑色金属压铸件的生产;立式冷室压铸机由于压射前反料冲头封住了喷嘴孔,有利于防止杂质进入型腔,主要用于开设中心浇口的各种有色金属压铸件生产。

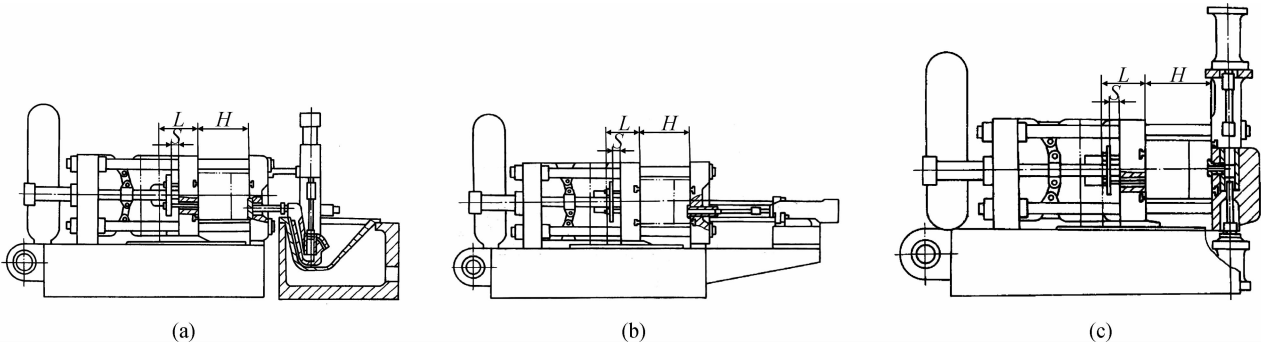


图 1 传统压铸示意图 (a)热室压铸机;(b)卧式冷室压铸机;(c)立式冷室压铸机

Fig. 1 Schematic diagram of die casting

(a)hot chamber die casting machine;(b)horizontal cold chamber die casting machine;(c)vertical-plunger cold chamber die casting machine

传统压铸方法对消除铸造缺陷、提高铸件内在质量方面存在欠缺。当前国外压铸技术发展的趋势是:压铸机向系列化、大型化及自动化发展;计算机在压铸生产中应用日益增多;压铸工艺不断采用新技术以及开展延长压铸模服役寿命研究等。

1.2 先进压铸技术

1.2.1 镁合金真空压铸

真空压铸是在压射过程中抽除型腔和压室内的气体,从而减少铸件中的气孔缺陷,提高铸件质量的压铸工艺。真空压铸镁合金铸件的最小壁厚为 1.5~2.0mm。真空度小于等于 80kPa,冲头速率最大达 10m/s,充型时间为 20~30ms,铸件强度可提高 10%以上,韧性提高 20%~50%^[16]。另外,雅马哈摩托车公司利用真空压铸,开发 CF (YAMAHA Conironed Fining Die Casting)压铸技术,对压铸条件进行了精密的控制^[17]。

1.2.2 充氧压铸技术

充氧压铸又称为无气孔压铸(Pore-free die casting process,PF)^[18]。该法在金属液充模前,将氧气或其他活性气体充入模穴,置换模穴内的空气,金属液充模时,活性气体与金属液反应生成金属氧化物微粒弥散分布在压铸件内,可消除压铸件内的气体,使压铸件可进行热处理强化。充氧压铸中要严格控制充氧时间及充氧压力两个主要工艺因素。表 1 中对普通压铸与充氧压铸法得到的镁合金的力学性能进行了比较,从表 1 中可以看出,充氧压铸镁合金的性能增加十分显

著。

表 1 充氧压铸与普通压铸镁合金的力学性能比较^[18]

Table 1 The density and mechanical properties of PF and normal die-cast process^[18]

Alloy	Pore-free die casting			Ordinary die casting		
	R_m / MPa	$R_{p0.2}$ / MPa	A /%	R_m / MPa	$R_{p0.2}$ / MPa	A /%
AZ91HP	235-245	147-157	4-5	196-235	147-157	0.5-3
AM60HP	265-274	137-147	16-19	235-245	118-147	4-10

1.2.3 半固态压铸

该方法是在液态金属凝固前,进行强烈搅拌,在一定的冷却速率下获得约 50%甚至更高的固体组分的浆料,用这种浆料进行压铸。半固态压铸受以下问题的困扰,迄今难以拓展应用规模:原料需要特殊工艺制备、工艺废料难以直接回收再利用,导致铸件材料成本高;尽管组织致密,但韧性初晶相被共晶相隔离,使铸件综合力学性难以提高。

1.2.4 高压压铸

相比较于常规压铸^[19-21],可对镁合金进行高压压铸。于彭等^[19]采用 280t 冷室压铸机对 Mg-4Al-0.4Mn-xPr($x=0,1,2,4,6$,质量分数/%,下同)系列镁合金进行压铸,由于高压以及 Pr 元素对组织的影响,压铸镁合金 Mg-4Al-4Pr-0.4Mn 合金的硬度由铸造表面层到中心区域的硬度逐渐降低;温度升高到 200℃均能很好地保持较佳的力学性能。

1.2.5 镁合金压铸充型过程数值模拟

压铸充型过程计算机模拟技术是一种利用计算机技术的现代铸造工艺研究方法。通过这种方法可实现铸造过程的计算机试浇、质量预测、缺陷显示和工艺优化,为压铸工艺的设计提供可靠的理论基础和实用参数,使传统的凭经验为主的铸造工艺设计走向科学化、定量化。

清华大学开发了压铸充型过程、凝固过程、模具热应力及变形等过程的模拟分析系统^[16],并成功应用于镁合金压铸过程的模具优化设计及压铸工艺优化,并将压铸过程中液态金属的流动分为3个阶段:压室充填阶段、流道系统充填阶段和铸件充型阶段。分析了低速阶段的压射速率对压室液态金属流动形态及压室中气体的卷入情况,发现存在一个临界低速速率。在该速度条件下,液体金属在压室中的流动将不会卷入气体。在此基础上,提出了优化的低速压射工艺。在压射充填阶段采用优化的低速速率,而在流道系统充填阶段将速率降低以保证流道系统的平稳充填。同时,结合镁合金压铸试验和铸件密度检测对优化工艺进行了验证;王峰^[22]对慢压射充型过程的填充温度场采用计算机数值模拟填充温度场。结果表明:模拟结果与运动学计算的结果比较吻合。

刘志勇等^[23]采用改进的三维CA方法,开发了耦合温度场、溶质场的三维微观组织演化模拟软件,具有三维直观、计算效率高、模拟规模大的优点模拟再现了压铸镁合金初生晶及共晶的组织演化过程及晶内偏析现象,以中国第一汽车集团有限公司红旗轿车的镁合金机缸盖罩盖零件为研究对象,对个典型部位进行了微观组织模拟,模拟结果与金相观察结果符合较好;吴孟武等^[24]基于改进CA方法的压铸镁合金微观组织模拟,建立了适用于镁合金hcp结构的枝晶生长模型。模型考虑了溶质扩散、成分过冷、曲率过冷以及界面各向异性等重要因素,实现了镁合金不同角度枝晶生长,再现了枝晶二次及兰次枝晶臂生长,定向凝固不同温度梯度及凝固速率下的枝晶竞争生长以及兰维枝晶生长等特征。应用所建立的形核及生长模型模拟了AM50镁合金“阶”压铸件不同压铸工艺下的凝固组织,模拟结果与实验结果相吻合。

随着充型过程数值模拟技术的不断完善,相应的用于分析铸件形成过程的商品化软件不断出现,国外的如Magma, Flow3D, ProCAST, Novacast等。目前,国内充型过程计算机模拟技术日益成熟,已开发的商品化铸造CAE软件产品主要有清华的FT-star,华中科技大学的华铸CAE,沈阳铸造研究所的ZCAST,这些软件的性能指标达到了国际同期的先进水平,能

够有效地指导实际生产^[23]。周乐等^[25]利用Flow-3D软件对镁合金铸件的充型过程及凝固过程进行了模拟分析,为镁合金压铸件模具设计及预测缺陷位置提供了理论指导;吴伟^[26]采用Flow-3D模拟镁合金发动机罩盖的充型凝固过程。

比较镁合金压铸技术:真空压铸可以有效地解决传统压铸由于需要在高速下充型,压室和型腔中的部分气体难以通过排气孔和溢流槽排出,镁合金压铸件中常含有大量的缩孔和缩松缺陷的问题,但需要增加真空系统,影响生产效率;充氧压铸对镁合金的性能增加十分显著。但是由于充氧压铸需附加充氧控制装置,铸型充氧不但消耗氧气,还增加了铸造循环时间,增加了成本;半固态压铸成形技术可以提高镁合金的力学性能,也可以成形形状复杂的零部件,具有高效、优质、节能和近终成形等优点,重要的是不用将合金熔炼,可避免在熔炼过程中的夹杂和保护问题,将是今后实用的成形方法;计算机模拟技术应用于镁合金压铸中,对节约生产成本、压铸工艺优化、设计压铸模和压铸系统、降低缺陷等有很大帮助,积极开发实用性强的模拟软件也是今后发展的趋势。

2 铸造镁合金材料

2.1 抗高温蠕变镁合金材料

耐热性差是阻碍镁合金广泛应用的主要原因之一。当前的研究主要集中在合金中添加合金元素,以提高常用镁合金的高温蠕变性能。

稀土元素的添加,包括Ce, La, Yb, Nd, Pr, Tb等,能改变合金中的化合物、相组成物和析出物的形态、大小、分布、数量和结构等,从而可提高合金的物理、化学和力学性能^[27]。张德平等^[28]研究了不同含量Ce/La ($x=0, 0.1, 0.5, 1.0$)对AZ91D压铸镁合金显微组织及蠕变性能的影响,结果发现:生成了新的稀土化合物 $Al_{11}RE_3$ ($RE=Ce/La$),并且细化了合金显微组织、提高了合金室温和高温力学性能,1%Ce/La的合金与AZ91D相比,蠕变伸长率降低了0.2%,最小蠕变速率从 $230 \times 10^{-8} s^{-1}$ 降低到 $202 \times 10^{-8} s^{-1}$;王明星等^[29]研究了微量Y, Ce复合对AM50镁合金显微组织和力学性能的影响,结果表明:当稀土加入量为0.6%Ce-0.3%Y(质量分数)时,合金晶粒细化效果较好,其高温(150℃)力学性能比较理想为213MPa,比AM50合金的高温抗拉强度124MPa提高了71%,此时高温屈服强度也达到最大值;于彭等^[19]研究了高压压铸Mg-4Al-0.4Mn- x Pr镁合金的显微组织和力学性能,结果表明:添加约4%Pr的合金具有最佳的力学性能,良好

的力学性能从室温一直保持到 200℃;Zhang 等^[30]研究了 Nb 对 Mg-4Al-0.4Mn- x Nd($x=0,1,2,4,6$)压铸镁合金的力学性能及耐腐蚀性能的影响,结果表明:5.96%Nd 的加入提高了高温抗拉强度,200℃的抗拉强度达到 115MPa;Tong 等^[31]研究了稀土元素对 AZ91 压铸镁合金的组织与力学性能的影响,结果表明:Nd 和 Y 显著提高了镁合金的抗高温蠕变性能而 Ce 的影响并不明显,同时,将 AZ91-RE 镁合金压铸件应用于红旗轿车上的部件。

碱土金属 Ca、Sr 等的添加,显著提高了镁合金中二次相的热稳定性,其中元素 Ca 的作用较为明显。杨家灼等^[32]研究了 Ca 对 ZA104 镁合金显微组织和力学性能的影响,结果表明:钙通过固溶以及形成高温强化相的形式,有效提高了实验合金的高温拉伸性能,且当添加 0.3%Ca 时,合金的抗拉强度在室温与高温状态下最佳,分别为 203MPa 和 190MPa,此时,伸长率也达最大值 17.3%;万晓峰等^[33]研究了含 Ca 和 Sr 的 Mg-12Sn-4Al-0.3Mn 合金的显微组织和力学性能,发现:Sr 的添加明显改善了合金在室温和 200℃温度下的拉伸性能,其中抗拉强度和屈服强度随加入量增加呈先增大后减小的趋势;与 Ca 复合加入后,蠕变性能明显改善,当 Ca 加入量达 0.4%时,合金呈现良好的抗高温蠕变性能。

其他元素,如 Si、Zr,与稀土元素复合加入到压铸镁合金中,对合金的高温蠕变性能有很大提高。研究者发现 WE (Mg-Y-Nd-Zr) 系列合金 (WE54, WE43 和 WE42) 中的 WE43 合金 300℃的 $\sigma_s = 150 \sim 170$ MPa,伸长率 $\delta = 30\% \sim 50\%$ ^[34];Wu 等^[34]研究了 Mg-10.8Gd-1.2Y-0.5Zn 合金的高温 300℃力学性能, $\sigma_s = 230 \sim 308$ MPa,伸长率 $\delta = 15\% \sim 25\%$;Mayer 等^[35]研究了硅在合金中形成 Mg_2Si 相,该相具有高熔点、高硬度、低密度和低热膨胀性的特点,极大地改善了压铸件的热稳定性能和抗蠕变性能。但是, Mg_2Si 相往往以汉字型出现,明显降低合金的强度和塑性;另外,硅会降低合金的流动性,不利于合金的压铸。

上述研究结果表明,添加合金元素有三方面的作用,其一细晶强化,合金元素的添加有利于形成高熔点形核质点达到异质形核细化晶粒;其二析出相强化并钉扎晶界,某些元素的添加形成高熔点的汉字状 Mg_2Si 、棒状的 Al_3Sc 或针状 $Al_{11}RE_3$ 等热稳定相,在晶界处聚集,高温下可以钉扎晶界,阻止晶界滑移;其三固溶强化,Y 等元素固液界面前沿形成强的溶质过冷层抑制初生相生长而细化晶粒。有关添加合金元素促进压铸镁合金的力学及高温蠕变性能的研究有待进一步加强,开发 Mg-复合元素(稀土、碱土元素等)系列

高强压铸镁合金,提高其抗蠕变能力,全部或部分替代铁、铜、铝合金,以适应工业轻量化的发展趋势。

2.2 耐蚀压铸镁合金

因为镁的平衡电位较低,性质活泼,加上其氧化膜很疏松,对合金保护性差,在常用介质中容易腐蚀,限制了应用范围。合金元素中包括常规元素 Al, Mn, Zn, Ca, 稀土元素 Gd, Nd, Y, Ce, Dy 以及元素 Zr, B 等一系列合金元素对镁合金耐蚀性均有一定影响。研究发现,镁合金的腐蚀速率与合金元素质量之间存在如下所示关系^[36]:

$$V_{\text{corr}} = (0.04\text{Mg} - 0.54\text{Al} - 0.16\text{Zn} - 2.06\text{Mn} + 0.24\text{Si} + 28\text{Fe} + 121.5\text{Ni} + 11.7\text{Cu})$$

可以看出:主要杂质元素 Fe, Ni, Cu 严重降低镁合金耐蚀性。另外,元素 Al 虽然可以提高镁合金强度,但质量分数过高(10%以上)易导致镁合金的应力腐蚀倾向增加,脆性提高;Zn 同样易导致镁合金腐蚀;少量的 Ca(质量分数小于 0.5%)能够改善镁合金的冶金质量,细化合金晶粒,降低镁合金的微电池效应,降低腐蚀速率^[36]。

Ben-Hamu G. 等^[37]对 Mg-Y-RE-Zr 合金在 3% NaCl 溶液中的腐蚀行为研究发现:晶粒中富 Zr 区域具有更好的耐蚀性能;Nd 的加入可以提高合金的平衡电位和腐蚀电位,使镁合金晶粒细化,从而提高镁合金的耐腐蚀性能。Song Y. L. 等^[38]研究了 Nd 对 AZ91 镁合金微观组织和耐蚀性的影响,结果发现,Nd 加入 AZ91 后,导致 β 相 ($Mg_{12}Al_7$) 尺寸减小、数量减少,同时形成新的 Al_2Nd 相,1%(质量分数)的 Nd 的加入形成了 Nd_2O_3 ,提高了材料耐蚀性;吴国华等^[39]研究了稀土 La 对 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中耐蚀性的影响,AZ91D 合金中加入 1%La 后,不但形成了条状 $Al_{11}La_3$ 相和块状的 Al_8LaMn_4 相,而且在粗大 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相周围形成了许多细小的层片状 β 相,并使 β 相进一步网状化这些细小的层片状 β 相明显阻碍了腐蚀的扩展,提高了镁合金的耐蚀性;刘楚明等^[40]研究了 Er 对铸态 AZ91 镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响,结果表明:微量 Er 可细化 AZ91 镁合金的铸态组织,随着 Er 含量的增加,镁合金中的 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 相由粗大、连续块状分布逐渐转变为细小、岛状均匀分布,并且有 Al_3Er 相生成微量 Er 使得 AZ91 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位升高,自腐蚀电流降低,从而提高了 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能;李华基等^[41]研究了混合稀土对 ZM5 镁合金的耐腐蚀性能影响,腐蚀液为质量分数为 3.5%NaCl 溶液,结果表明:加入 0.1%RE 后细化了 ZM5 镁合金的显微组织,其 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相的分布变为断续、弥散,

降低了镁合金的腐蚀速率,稀土化合物相 Al_3Ce 与 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 的生成降低了铝元素在 $\beta\text{-Mg}$ 晶粒内部的偏析程度是其耐腐蚀性能提高的原因。

刘贵立^[42]对镁合金电子结构与腐蚀特性研究做了研究,结果表明:镁在晶内与镁在表面的态密度接近,当表面有氧或氢氧时态密度形状改变很大。当合金表面渗透氧或氢时,合金性质有明显变化,说明氧或氢显著影响镁的微观结构,进而改变合金的宏观性能;铝、钇、镧三种元素在晶体表面的掺杂原子镶嵌能均低于各自在晶内的掺杂原子镶嵌能,镁合金表面富集铝、钇、镧原子,使得镁合金表面铝、钇、镧的浓度远大于合金内部; $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Y}-\text{O}$, $\text{La}-\text{O}$, $\text{Mg}-\text{O}$ 及 $\text{Mg}-\text{O}-\text{H}$ 间的亲和能均为负数,表明这些原子间存在亲和力,可以在合金中相互作用形成化合物。由于 $\text{Mg}-\text{O}-\text{H}$ 间的亲和能远低于 $\text{Mg}-\text{O}$ 的亲和能,因此, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比 MgO 更稳定, MgO 与腐蚀介质中的水发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。 Al_2O_3 , $(\text{Y}, \text{La})_2\text{O}_3$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能阻止氧化进一步发生,提高合金的耐腐蚀性能。

综述前期研究成果,分析镁合金腐蚀过程:一方面,初期为氧化反应,氧与镁、铝、钇、镧等生成氧化物,而主要氧化膜 MgO 不致密并且稳定性低于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,当合金与腐蚀介质接触时,水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;另一方面,镁合金中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与基体相组成微电池,基体与作为阴极 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的边界处严重腐蚀,耐蚀的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相脱落,加速了镁合金的腐蚀。镁合金腐蚀行为是上述两方面共同作用的结果。添加合金元素,可以生成耐腐蚀的氧化产物(Al_2O_3 , $(\text{Y}, \text{La})_2\text{O}_3$ 等)阻止氧化进一步发生;细化晶粒,对于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的细化、均匀分布与数量减少可有效地降低合金的腐蚀;提高镁合金的自腐蚀电位,同时降低了其自腐蚀电流密度。因此,对于压铸镁合金耐介质腐蚀的研究应与提高力学性能和抗高温蠕变性能相结合,以开发耐腐蚀热稳定优良的压铸镁合金系列为目的,加强对压铸镁合金添加合金元素的研究;开展压铸镁合金后期处理的研究,例如对镁合金表面进行涂层、强化处理,阻止氧化反应和介质腐蚀。

3 熔炼与保护技术

镁和常见镁合金化学性能活泼,在高温下会产生激烈的氧化反应,如果熔体阻燃保护没有做好,轻则熔体烧损严重、产生氧化夹杂,导致生产成本提高和熔体质量降低^[43];随着对镁合金研究的不断深入,人们发现镁合金较低纯净度已成为制约镁合金应用的关键瓶

颈之一,尤其是氧化等夹杂成为破坏力学性能和腐蚀性能的发源地镁合金内较高的夹杂物含量不仅限制镁合金材料潜力的发挥,而且还明显降低镁合金材料的压铸成型性能及耐蚀性^[44,45]。因此,在熔炼过程中有必要采取有效措对镁合金熔液实施净化处理和保护处理。

常用的镁合金熔体净化方法主要有:熔剂净化法、非熔剂净化法(多孔陶瓷过滤片、喷吹气体净化、真空处理及超声波处理)等。上海交通大学研制成功含稀土镁合金专用净化熔剂^[46-48],结果表明:含 7.5% CeCl_3 的稀土熔剂 JDCe 净化处理含 Ce 的 AZCe 合金后,合金中的稀土 Ce 损耗仅为 5.3%,远远低于常用熔剂净化的稀土损耗,表明 CeCl_3 具有抑制熔剂净化 AZCe 合金中 Ce 损耗的作用;含 7.5% LaCl_3 的稀土熔剂 JDLa 净化处理含 La 的 AZLa 合金后,合金中的稀土 La 损耗仅为 5.6%,远远低于常用熔剂净化的稀土损耗, LaCl_3 具有抑制熔剂净化 AZLa 合金中 La 损耗的作用;王伟^[49]针对 GW103K 镁合金,研制出 $\text{JDMI}+5\%\text{GdCl}_3$ 稀土熔剂,将合金中非金属夹杂体积分数由 RJ6 熔剂净化时的 0.869% 降低至 0.395%,开发出专门应用于 GW103K 镁合金的稀土熔剂,结合泡沫陶瓷过滤的多级净化工艺成功采用 RGW103K 镁合金浇铸出某导弹舱体;WANG Jie 等^[50]研究了净化处理对 $\text{Mg}-\text{Gd}-\text{Y}-\text{Zr}$ 腐蚀性能的影响,结果表明:经过过滤处理后,夹杂物的尺度急剧下降,由 $12.7\mu\text{m}$ 减小到 $2.0\mu\text{m}$,效果明显;腐蚀速率从 $38.8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 降低到 $2.4\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

SF_6 气体保护机理的研究表明^[51]:镁合金表面会优先生成一层 MgO 膜, F 离子通过 MgO 颗粒之间的缝隙和液态 Mg 反应生成 MgF_2 颗粒,存在于保护膜与基体之间, MgO 是主要的成膜物质,而 MgF_2 则使得保护膜更加致密; SO_2 气体保护机理^[51]:表面膜厚度在 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之间,为两层结构,表面膜外层主要成分为 MgO ,内层为 MgO 与 MgS 的复合层,初始的表面膜主要由 MgO 组成, SO_2 分子通过 MgO 颗粒之间的缝隙和 Mg^{2+} 在表面膜内生成 MgS ,填补了缝隙,提高了表面膜整体的致密度,起到保护效果。考虑到环境问题,研究者在积极寻找 SF_6 以外的其他含 F 化合物的低污染保护气体:清华大学研究了 HFC134a 气体在不同气体(CO_2 , N_2)稀释条件下对镁合金的保护工艺^[16],结果表明: HFC134a 保护下的镁合金表面存在一层致密均匀的保护膜,由 MgO 和 MgF_2 组成;游国强^[43]研究了 HFC-125 镁熔体提供燃保护气体,以 N_2 为载流气体时, HFC-125 为镁熔体提供有效阻燃保护所需的最低浓度和体积流量与 SF_6 相当; HFC-

125 与镁熔体交互作用的结果是反应生成了由 MgF_2 、无定型 C 和 MgO 组成的、连续致密复合表面膜。

镁合金熔液中的夹杂来源是多方面的,这其中包括原料的来源、杂质含量、熔炼过程坩埚材质、高温下氧化反应、吸气等。对于镁合金熔炼过程控制,除了加强精炼,开发低污染的新型保护气体、载流气体以及送气系统,对保护气体与镁合金熔液作用机理进行研究外,也要对熔炼坩埚的材质等方面进行研究。

4 结束语

发挥我国镁资源丰富的优势,发展高品质、高附加值的压铸镁合金是解决日益突出的资源、环境问题的必然趋势。加强对压铸镁合金的研究,系统开发镁合金的熔炼技术、性能优良的镁合金系列,是提高压铸镁合金产品的质量的关键所在。从未来工程材料的发展来看,具有高强度、抗高温蠕变能力强、抗环境介质腐蚀性能高的压铸镁合金将有更大的应用前景,今后发展方向应集中以下方面:

(1) 镁合金熔炼系统,主要包括镁合金净化的机理和材料与工艺、新型保护气体以及与镁合金熔体作用机理、熔炼设备的材质等。

(2) 开发压铸镁合金合金系列,加强合金元素对提高压铸镁合金的强度、高温性能和耐腐蚀性能机理的研究;开发适合压铸的高性能镁合金系列。

(3) 压铸镁合金表面处理技术,对镁合金表面进行涂层、强化处理,有助于提高镁合金的耐腐蚀、耐磨损性能。

(4) 压铸工艺系统,开发新型的压铸工艺,解决镁合金复杂压铸件的缺陷问题。

(5) 计算机技术在压铸镁合金中的应用,将计算机模拟技术应用于镁合金的复杂压铸工艺、微观组织的形成,有效地预测温度分布、流场分布、缺陷出现以及裂纹的萌生与扩展等;开发实用性强的软件,用于生产,指导生产。

参考文献

[1] LIU W H, LIU Y G, XIONG S M. Influences of casting pressure conditions on the quality and properties of a magnesium cylinder head cover die casting[J]. J Mater Sci Tech, 2005, 21(2): 170—174.

[2] 张金旺,侯利锋,许并社. 热处理对压铸镁合金化学镀层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(2): 137—140.

ZHANG J W, HOU L F, XU B S. Effect of heat treatment on microstructure and properties of electroless Ni2P deposits on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat

Treatment, 2010, 31(2): 137—140.

[3] 吴国华,孙明,王玮,等. 镁合金纯净化研究新进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1021—1030.

WU G H, SUN M, WANG W, et al. New research development on purification technology of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1021—1030.

[4] 黄玉光,吴国华,王玮,等. 熔剂净化对 Mg-Gd-Y-Zr 合金流动性的影响[J]. 铸造, 2009, 58(2): 104—107.

HUANG Y G, WU G H, WANG W, et al. Effect of flux purification on fluidity of Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy[J]. Foundry, 2009, 58(2): 104—107.

[5] MEHTA D S, MASOOD, SONG W Q. Investigation of wear properties of magnesium and aluminum alloys for automotive applications[J]. J Mater Process Tech, 2004, 155—156: 1526—1531.

[6] LI N Y. Magnesium advances and applications in North America automotive industry[J]. Materials Science Forum, 2005, 488—489: 931—935.

[7] HUA Q, GAO D M, ZHANG H J, et al. Influence of alloy elements and pouring temperature on the fluidity of cast magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 444(10—2): 69—74.

[8] JIA J X, SONG G, ATRENS A. Boundary element predictions of the influence of the electrolyte on the galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel[J]. Mater Corros, 2005, 56: 259—270.

[9] CHANG J W, GUO X W, FU P H, et al. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behavior of Mg3Nd0.2Zn0.4Zr(wt. %) alloy[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3160—3167.

[10] YANG L J, WEI Y H, HOU L F, et al. Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions[J]. Corros Sci, 2010, 52(2): 345—351.

[11] HIDETOSHI FUJII, SHUN IZUTANI, TAIHEI MATSUMOTO. Evaluation of unusual change in contact angle between MgO and molten magnesium[J]. Mater Sci Eng, 2006, 417(1—2): 99—103.

[12] YOU G Q, LONG S Y, ZHA J L. A novel technique for on-line generation of Mg-shielding gas[J]. Materials Science Forum, 2005, 488—489: 77—80.

[13] WANG L, SHINOHARA T, ZHANG B P. Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1—2): 500—507.

[14] ASL K M, TARI A, KHOMAMIZADEH F. The effect of different content of Al, RE and Si element on the microstructure, mechanical and creep properties of Mg-Al alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 523(1—2): 1—6.

[15] ZENG Y W, PENG L M, MAO X M, et al. A new low GWP protective atmosphere containing HFC-152a for molten magnesium against ignition[J]. Materials Science Forum, 2005, 488—489: 73—76.

[16] 熊守美. 镁合金压铸成形技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2006, (2): 32—35.

XIONG S M. Research development on die casting of magnesium alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2006, (2): 32—35.

- [17] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [18] 刘正. 镁合金铸造型最新研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 10—15.
LIU Z, Progress on research of magnesium casting technique [J]. Materials China, 2011, 30(2): 10—15.
- [19] 于彭, 张景怀, 唐定襄, 等. 高压压铸 Mg-4Al-0.4Mn-xPr 镁合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 833—840.
YU P, ZHANG J H, TANG D X, et al. Microstructures and mechanical properties of high-pressure die-cast Mg-4Al-0.4Mn-xPr alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 833—840.
- [20] 严力, 王猛, 单志法 等. 镁合金调压铸造充型能力的研究[J]. 铸造技术, 2005, 26(10): 914—915.
YAN L, WANG M, SHAN Z F, et al. Research on filling capacity of adjusted pressure casting of magnesium alloys [J]. Foundry Technology, 2005, 26(10): 914—915.
- [21] 王栓强. 镁合金压铸技术进展[J]. 铸造技术, 2008, 29(9): 1292—1294.
WANG S Q. Progress in die-casting technology of magnesium alloy [J]. Foundry Technology, 2008, 29(9): 1292—1294.
- [22] 王峰. 压铸镁合金组织与力学性能及复杂铸件成形研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2010.
- [23] 刘志勇, 许庆彦, 柳百成. AZ91D 压铸镁合金的三维微观组织模拟[J]. 金属学报, 2006, 26(12): 1291—1297.
LIU Z Y, XU Q Y, LIU B C. 3D microstructure simulation of AZ91D die casting magnesium alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 26(12): 1291—1297.
- [24] 吴孟武, 熊守美. 基于改进 CA 方法的压铸镁合金微观组织模拟[J]. 金属学报, 2010, 46(12): 1534—1542.
WU M W, XIONG S M. Microstructure simulation of high pressure die cast magnesium alloy based on modified CA method [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(12): 1534—1542.
- [25] 周乐, 刘正, 陈立佳. AM 60 镁合金空调机支架充型过程的数值模拟[J]. 铸造, 2007, 56(6): 626—629.
ZHOU L, LIU Z, CHEN L J. Simulation of mold filling for an AM60 die-casting air-conditioning bracket [J]. Foundry, 2007, 56(6): 626—629.
- [26] 吴伟. Mg-Al-Nd 压铸镁合金的组织性能及压铸成形过程的数值模拟[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2010.
- [27] YANG Z, LI J P. Review on research and development of Magnesium Alloy [J]. Acta Metall, 2008, 21: 313—328.
- [28] 张德平, 田政, 唐定襄, 等. 铈镧混合稀土对 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.
ZHANG D P, TIAN Z, TANG D X, et al. Effect of Ce/La on microstructure and creep property of die-cast AZ91D alloy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(2): 202—209.
- [29] 王明星, 周宏, 王林, 等. 钇和铈对 AM50 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 69—73.
WANG M X, ZHOU H, WANG L, et al. Effect of yttrium and cerium addition on microstructure and mechanical properties of AM50 magnesium alloy [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(1): 69—73.
- [30] ZHANG J H, WANG J, XIN Qiu, et al. Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al-based alloy [J]. J Alloy Comp, 2008, 464: 556—564.
- [31] TONG G D, LIU H F, LIU Y H. Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 336—340.
- [32] 杨家灼, 许春香, 张学勇. Ca 对 ZA104 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(7): 1168—1172.
YANG J Z, XU C X, ZHANG X Y. Effects of Ca on microstructure and mechanical properties of ZA104 magnesium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(7): 1168—1172.
- [33] 万晓峰, 孙扬善, 薛烽, 等. 含 Ca 和 Sr 的 Mg-12Sn-4Al-0.3Mn 合金的显微组织和力学性能[J]. 金属学报, 2009, 59(5): 585—591.
WAN X F, SUN Y S, XUE F, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-12Sn-4Al-0.3Mn alloy containing Sr and Ca [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 59(5): 585—591.
- [34] WU G H, XIE M, ZHAI C Q. Purification technology of AZ91 magnesium alloy wastes [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(6): 1260—1264.
- [35] MAYER H, PAKYRIACOU M, ZETTL B, et al. Influence of porosity on the fatigue limit of die-casting magnesium and aluminum alloys [J]. International Journal of Fatigue, 2003, 25: 245—256.
- [36] 徐永东, 周灵展, 赵国田, 等. 耐蚀铸造镁合金的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(6): 84—88.
XU Y D, ZHOU L Z, ZHAO G T, et al. Research status of corrosion-resistant casting magnesium alloys [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(6): 84—88.
- [37] BEN-HAMU G, ELIEZER D, SHIN K S, et al. The relation between microstructure and corrosion behavior of Mg-RE-Y-Zr alloys [J]. J Alloy Comp, 2007, 431: 269—276.
- [38] SONG Y L, LIU Y H, YU S R. Effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 4435—4440.
- [39] 吴国华, 樊昱, 翟春泉, 等. 稀土 La 对 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中耐蚀性的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(10): 1247—1252.
WU G H, FAN Y, ZHAI C Q, et al. Effect of La on the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy in NaCl aqueous solution [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(10): 1247—1252.
- [40] 刘楚明, 葛位维, 李慧中, 等. Er 对铸态 AZ91 镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 847—853.
LIU C M, GE W W, LI H Z, et al. Effect of Er on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 847—853.
- [41] 李华基, 刘志良. 加入混合稀土后 ZM5 镁合金的耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2011, 35(4): 76—99.
LI H J, LIU Z L. Corrosion resistance of ZM5 magnesium alloy after mischmetal addition [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2011, 35(4): 76—99.

- [42] 刘贵立. 镁合金电子结构与腐蚀特性研究[J]. 物理学报, 2010, 59(4): 2708—2713.
LIU G L. Electronic structure and corrosion character of Mg alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(4): 2708—2713.
- [43] 游国强. 新型镁熔体气体保护技术基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [44] KOJIA Y, AIZAWA T, HIGASHI K, et al. Issues that influence magnesium's use in the automotive industry[J]. Materials Science Forum, 2003, 419—422; 43—50.
- [45] 黄玉光, 吴国华, 王玮, 等. 熔剂净化对 Mg-Gd-Y-Zr 合金流动性的影响[J]. 铸造, 2009, 58(2): 104—107.
HUANG Y G, WU G H, WANG W, et al. Effect of flux purification on fluidity of Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy[J]. Foundry, 2009, 58(2): 104—107.
- [46] WANG W, HUANG Y G, WU G H, et al. Influence of flux containing YCl₃ additions on purifying effectiveness and properties of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(2): 386—391.
- [47] DING W J, WU G H, BONG S Y, et al. Effects of CeCl₃-containing flux on the microstructure and mechanical properties of magnesium alloy containing rare earth[J]. Materials Science Forum, 2007, 546—549; 563—566.
- [48] WANG W, WU G H, WANG Q D, et al. Investigation of flux

(上接第 61 页)

- [10] SWIOSTEK J, GÖKEN J, LETZIG D, et al. Hydrostatic extrusion of commercial magnesium alloys at 100 °C and its influence on grain refinement and mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 424: 223—229.
- [11] 路君, 靳丽, 董杰, 等. 等通道角挤压变形 AZ31 镁合金的变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 424—432.
LU J, JIN L, DONG J, et al. Deformation behaviors of AZ31 magnesium alloy by equal channel angular extrusion [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 424—432.
- [12] BOHLEN J, DOBRON P, SWIOSTEK J, et al. On the influence of the grain size and solute content on the AE response of magnesium alloys tested in tension and compression [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 462: 302—306.
- [13] ION S E, HUNPHREYS F J, WHITE S H. Dynamic recrystallisation and the development of microstructure during the high temperature deformation of magnesium [J]. Acta Materialia, 1982, 30(12): 1909—1912.
- [14] 崔中圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 169—181.
- [15] KAINER K U, DAVIES C H J, XIONG F, et al. Magnesium Alloys and Their Applications [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 433—438.
- [16] MABUCHI M, CHINO Y, IWASAKI H, et al. The grain size and texture dependence of tensile properties in extruded Mg-9Al-1Zn [J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1182—1189.
- [17] 刘天模, 刘建忠, 卢立伟, 等. 双向双通道变通径挤压 AZ31 镁

- containing GdCl₃ on recycling Mg-Gd-Y-Zr scraps [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(S1): 292—298.
- [49] 王玮. Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金复合净化行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [50] WANG J, YANG Y S, TONG W H. Effect of purification treatment on corrosion resistance of Mg-Gd-Y-Zr alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 949—954.
- [51] 王先飞, 熊守美. 熔态 AZ91D 合金在含 SO₂ 的保护气氛中的保护膜特征[J]. 金属学报, 2010, 46(12): 1529—1533.
WANG X F, XIONG S M. Characterization of the surface film formed on molten AZ91D magnesium alloy protected by SO₂ mixtures [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(12): 1529—1533.

基金项目: 南京工程学院科研基金项目 (YKJ201104); 江苏省 (国家级) 大学生科技创新项目 (2012JSSPITP1968); 南京工程学院创新基金项目 (CKJB201204)

收稿日期: 2012-03-28; **修订日期:** 2013-04-08

作者简介: 杨少锋 (1977—), 男, 博士, 讲师, 从事专业: 金属功能材料及金属基复合材料, 联系地址: 南京江宁科学园弘景大道 1 号南京工程学院 (211167), E-mail: yangshf@njit.edu.cn

合金的显微组织及变形行为 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1657—1664.

- LIU T M, LIU J Z, LU L W, et al. Microstructure and deformation behavior of dual-directional extruded AZ31 magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1657—1664.
- [18] CHEN Y J, WANG Q D, ROVEN H J, et al. Network-shaped fine grained microstructure and high ductility of magnesium alloy fabricated by cyclic extrusion compression [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(4): 311—314.
- [19] BARNETT M R, KESHAVERZ Z, BEER A G, et al. Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg-3Al-1Zn [J]. Acta Materialia, 2004, 52(17): 5093—5103.
- [20] BARNETT M R, NAVE M D, BETTLES C J. Deformation microstructures and textures of some cold rolled Mg alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 386: 205—211.

基金项目: 国家科技支撑计划课题 (2011BAE22B04); 新世纪优秀人才支持计划资助 (NCET-11-0554)

收稿日期: 2012-04-27; **修订日期:** 2012-09-25

作者简介: 汪清 (1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事镁铝合金等轻金属方面的研究工作, E-mail: wqctgu0119@126.com

通讯作者: 王敬丰 (1971—), 男, 教授, 从事镁合金材料方面的研究工作, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院 (400030), E-mail: jing-fengwang@163.com