

特约专栏

新型高强度低合金化镁合金研究进展

程仁山, 潘虎成, 谢东升, 李景仁, 谢红波, 秦高梧

(东北大学材料学院 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 近年来, 随着能源问题和环境问题的日益严峻, 作为轻量化合金代表之一的镁合金得到了人们普遍的关注。特别是低合金化镁合金, 因其具有优异的可加工性能、好的耐蚀性、低成本(密度)以及可提高镁合金塑性等优势而引起了国内外学者的广泛关注。然而, 低合金含量镁合金获得的绝对强度难以满足实际的工况需求, 使其应用面临着严峻的挑战, 高强度低合金化镁合金可进一步拓展镁合金的应用范围。综述了近年来高强度低合金化镁合金的研究进展, 系统分析了不同体系高强度低合金化镁合金的高强高韧化机理, 并展望了未来高性能低合金化镁合金研究的发展方向。

关键词: 镁合金; 晶粒细化; 强化机制; 合金化; 元素偏聚

中图分类号: TG146. 22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)01-0031-08

Research Progress of Newly Developed High-Strength and Low-Alloyed Magnesium Alloy

CHENG Renshan, PAN Hucheng, XIE Dongsheng, LI Jingren, XIE Hongbo, QIN Gaowu
(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In recent years, with the energy and environmental problems being gradually serious, the research on Mg alloy, which is one of the representatives of lightweight alloys, has received greatest attention. In particular, low-alloyed Mg alloy has attracted wide attention from scholars at home and abroad due to their excellent processing properties, high corrosion resistance, low cost (density) and improved ductility. However, it is always a great challenge to achieve high absolute-strength for this low-alloyed Mg alloy to satisfy the requirement for the practical applications, high-strength and low-alloyed magnesium alloy can further broaden the application scope of Mg alloy. In this regard, the research progress of high-strength and low-alloyed Mg alloy in recent years is reviewed in this paper. The strengthening and toughening mechanism of high-strength and low-alloyed Mg alloys in different alloying systems are comprehensively analyzed, and the development direction of high-performance and low-alloyed Mg alloy is prospected.

Key words: magnesium alloy; grain refinement; strengthening mechanism; alloying; element segregation

1 前言

镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有密度小、比强度高、导热性能好和阻尼减震性能优良等一系列优点, 在航天航空、交通运输和移动通讯等领域有着广泛的应

用前景^[1-3]。近年来, 随着环境问题的日益严峻, 为了达到轻量化和节能减排的目的, 汽车和高铁等行业对低密度高性能镁合金的需求不断增加^[4, 5]。然而, 与钢铁和铝合金相比, 镁合金具有较差的室温成形性以及相对较低的绝对强度, 导致其在实际应用中仍然面临一些挑战^[6]。目前, 研究者们主要通过合金化、塑性变形和热处理等方法对镁合金的微观组织进行调控, 以期获得综合力学性能优异的新型镁合金, 进而满足实际工况需求。

通常, 在镁合金中添加稀土(rare earth, RE)元素可以显著提高其力学性能, 特别是高溶质含量的 RE 元素, 如钆(Gd)、钕(Nd)和钇(Y)等。前期研究表明, 经过热变形(如轧制、挤压等)获得的高溶质含量稀土镁合金的强度可以达到 500 MPa 以上^[7-9]。但是, 与 Mg-RE 系合

收稿日期: 2019-09-15 修回日期: 2019-12-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0701200); 国家自然科学基金资助项目(51525101, U1610253, 51971053); 兴辽计划重点创新团队项目(XLYC1808038)

第一作者: 程仁山, 男, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 潘虎成, 男, 1988 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: panhc@atm.neu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201909013

金相比,非稀土镁合金具有价格低廉、资源丰富以及密度更低等优点,使其在工业领域的规模化应用方面更具优势。因此,非稀土镁合金的产业化应用潜力更大,例如,目前开发的一些新型非稀土镁合金的强度已达到 400 MPa 以上,但此类合金所含的溶质元素含量一般较高(质量分数>10%)^[10-12]。

低合金化的镁合金,因其具有优异的热加工性能、高的耐腐蚀能力以及低成本(密度)等优势而引起了国内外学者的广泛关注。同时,较低的合金化元素含量可以避免共晶第二相的形成和析出,从而提高镁合金的塑性。然而,目前研究人员开发低合金化镁合金更侧重于使其具有良好的室温成形性能,导致其绝对强度水平普遍较低,因此设计并制备出高强度低合金化的镁合金对于进一步拓宽镁合金材料的应用领域具有重大意义。

众所周知,晶粒细化是提高镁合金力学性能最有效的方法之一。通过剧烈塑性变形(severe plastic deformation, SPD)技术可以制备亚微米或纳米尺寸的超细晶粒镁合金,从而获得超高强度镁合金^[13],主要的 SPD 技术包括等径角挤压(equal channel angular pressing, ECAP)、异步轧制(different speed rolling, DSR)和累积叠轧(accumulative roll bonding, ARB)等。然而,以上制备工艺成本较高且无法实现规模化生产,因此如何基于传统制备工艺获取超细晶(纳米晶)、大尺寸的变形镁合金材料是未来高强度低合金化镁合金研发的关键问题。本文综述了近年来国内外学者分别在高强度低合金化 Mg-RE、Mg-Al、Mg-Ca 和 Mg-Zn 系合金的研究进展,并分析了不同体系高强度低合金化镁合金的高强高韧化机理,最后展望了未来高性能镁合金研究的发展方向。

2 高强低合金化镁合金研究进展

2.1 Mg-RE 系合金

稀土(RE)元素作为一种微合金化元素,具有独特的核外电子排布,因此其对镁合金强度的提高有着显著的促进作用^[14]。常规 Mg-RE 系合金的强化机制主要包括细晶强化、固溶强化和析出强化等;Mg-RE-Zn(Ag)等合金体系中出现的高密度的长周期堆垛有序结构(long-period stacking ordered structure, LPSO),同样有助于镁合金强度的提高^[15, 16]。此外,在镁合金中添加 RE 元素还可以起到除氢、除氧、改善合金熔体流动性和降低合金微孔率等作用^[17],从而提高镁合金铸锭的冶金质量,使镁合金的力学性能(特别是冲击韧性、抗疲劳损伤等方面)得到提升。因此,人们对高性能 Mg-RE 系合金的开发有着广泛的兴趣。然而,大多数高性能 Mg-RE 系合金中所含稀土溶质元素的含量往往较高(质量分数>10%),这

不仅大大增加了 Mg-RE 系合金的制造成本(铸锭成本和加工成本同时提升),同时也削弱了其轻质减重的效果,因而开发高强度低合金化的 Mg-RE 系合金具有十分重要的工程和科学意义。

钐(Sm)作为一种轻 RE 元素,在 Mg 中的固溶度随温度的下降而降低,温度分别在 540 和 200 °C 时,Sm 在 Mg 中的固溶度分别为 5.7% 和 0.4% (质量分数,下同)^[18],同时,在此过程中 Sm 和 Mg 会形成高熔点的强化相,因此 Sm 元素的添加对镁合金有较好的固溶强化和时效强化效果。此外,相比于 Gd 和 Y,Sm 的价格相对便宜,并且在低溶质含量条件下就可以实现镁合金的高强化,因此,相比于 Mg-Gd 和 Mg-Y 系合金,Mg-Sm 系合金的研究价值和应用潜力更大。Guan 等^[19]对 Mg-3.5Sm-0.6Zn-0.5Zr 合金的微观组织和力学性能进行了研究,发现该合金经挤压后得到了细小的动态再结晶晶粒($\sim 0.47 \mu\text{m}$),并且产生了大量的 $\langle c+a \rangle$ 位错;进一步经 T5 时效处理后,高密度纳米尺度盘状 β' 相(底心斜方相)和薄片状 β'' 相(Mg₃Sm 相)从该基体中均匀弥散析出(图 1),使得该合金的屈服强度达到了 $\sim 416 \text{ MPa}$,同时延伸率达到了 $\sim 5.1\%$ 。

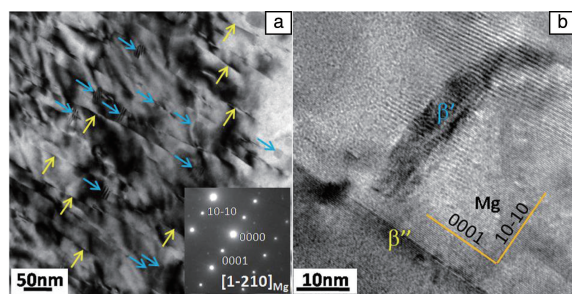


图 1 Mg-3.5Sm-0.6Zn-0.5Zr 合金^[19]: (a) 合金析出相的 TEM 照片和选区电子衍射花样, (b) 挤压+T5 时效处理后合金中 β' 和 β'' 相的放大照片

Fig. 1 Mg-3.5Sm-0.6Zn-0.5Zr alloy^[19]: (a) TEM image and the corresponding SAED pattern of precipitates of the alloy, (b) the magnified image of both β' and β'' phases of the alloy after extruding+T5 aging treatment

Nd 元素的添加可以大幅提升镁合金的室温和高温力学性能^[20]。通常,在 Mg-Nd 系合金中添加少量的 Zn 和 Zr 等元素,可以达到更好的固溶强化和析出强化效果,从而提升镁合金的强度。与此同时,通过优化热变形工艺(如轧制、挤压等),也可以将 Mg-Nd 系合金的晶粒尺寸细化至亚微米(甚至纳米)尺度,从而进一步大幅度提升 Mg-Nd 系合金的强度。Jiri 等^[21]通过挤压工艺制备了一种高强度的 Mg-3Nd-0.5Zn 合金,其室温抗拉强度最高可达 $\sim 385 \text{ MPa}$,同时延伸率为 $\sim 2.8\%$,该合金的不足之

处在于其延伸率较低。在此基础上, Yuan 等^[22]通过二次挤压工艺制备了 Nd 元素含量分别为 2.1% 和 2.8% 的 Mg-Nd-0.2Zn-0.4Zr 系列合金, 研究发现, 当 Nd 元素含量为 2.1% 且在较低的温度下挤出时, 该合金中形成了大量细小的动态再结晶晶粒以及较强的基面织构, 同时有大量 Mg_{12}Nd 纳米相沿晶界析出, 其屈服强度为 ~ 541 MPa, 延伸率为 $\sim 3.7\%$ 。

2.2 Mg-Al 系合金

Mg-Al 系合金具有易于熔炼、密度较小和价格便宜等特点, 且表现出较好的固溶强化和析出强化效果, 合金中 Al 还可以起到改善镁合金耐蚀性能、降低镁合金凝固时的收缩率以及提高熔体流动性的效果, 因而 Mg-Al 系合金目前在工业上有着广泛的应用。

近年来, 国内外学者通过 ECAP、DSR 和 ARB 等工艺开发出了诸多高性能低合金含量的 Mg-Al-Zn 系合金 (AZ31 镁合金为典型代表)。其中, ECAP 和 DSR 工艺可以通过剪切变形达到细化晶粒的效果。Chang 等^[23]通过 ECAP 工艺制备了 Mg-3Al-1Zn 合金, 其晶粒尺寸达到了 ~ 0.37 μm , 同时其室温屈服强度为 372 MPa、抗拉强度为 445 MPa、延伸率为 9.7%。Kim 等^[24]通过优化 DSR 工艺制备了一种晶粒尺寸为 ~ 0.6 μm 的超高强度 Mg-3Al-1Zn 合金板材, 研究表明, 该合金板材室温屈服强度最高可以达到 ~ 382 MPa, 同时其抗拉强度为 401 MPa, 这是目前开发的一种力学性能较好的 AZ31 镁合金板材。ARB 工艺通过多次重复轧制可有效细化材料组织, 从而提高 AZ31 合金板材的力学性能。Han 等^[25]研究了 ARB 工艺对 Mg-3Al-1Zn 合金板材微观组织和力学性能的影响, 并观察了该镁合金织构的演变, 发现调

节织构对镁合金强度和塑性的改善有着重要的作用, 研究表明, 该合金的室温屈服强度为 169 MPa、抗拉强度为 392 MPa、延伸率为 28.8%, 即制备了一种中等强度、高延展性的镁合金板材。然而, 上述大塑性变形制备镁合金的成本较高、工艺复杂且无法连续生产, 导致无法将该加工工艺推广至大规模的工业化应用。基于成分和传统工艺的优化, 从而实现 AZ31 等典型低合金化 Mg-Al-Zn 系合金综合力学性能的提升仍然面临着较大的挑战。

一般情况下, Mg-Al 二元合金的力学性能较差^[26], 通过在该二元合金中添加 Mn, Zn 和 Ca 等廉价的合金化元素, 可以有效提升其力学性能。Zeng 等^[27]开发了一种超高强度的 Mg-3Al-1Zn-0.3Mn 合金, 研究发现, 在 175 $^{\circ}\text{C}$ 下挤出时, 该合金晶粒尺寸可细化至 ~ 0.65 μm , 且细晶强化效果显著, 其室温屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 ~ 380 MPa、 ~ 430 MPa 和 $\sim 13.2\%$ 。此外, 在 Mg-Al 合金中添加 Ca 元素可以形成具有高热稳定性的 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 和 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 等第二相, 这些第二相可以起到钉扎晶界的作用^[28]。Zeng 等^[29]研究了不同 Ca 元素含量 (分别为 0.5% 和 1%) 对 Mg-3Al-1Zn-0.3Mn 合金微观组织和力学性能的影响 (图 2), 研究结果发现, 当 Ca 元素含量为 0.5%、挤压温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 该合金的平均晶粒尺寸为 ~ 2.6 μm , 屈服强度为 ~ 380 MPa, 延伸率为 $\sim 5.1\%$; 当 Ca 元素含量为 1%、挤压温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 该合金的晶粒得到了进一步细化, 其平均晶粒尺寸为 ~ 1.6 μm , 屈服强度提高至 ~ 413 MPa, 延伸率为 $\sim 7.5\%$ 。通过分析可知, 高密度的小角度晶界与位错对合金强度的提高可起到关键作用; 此外, Ca 会沿着小角度晶界偏聚于位

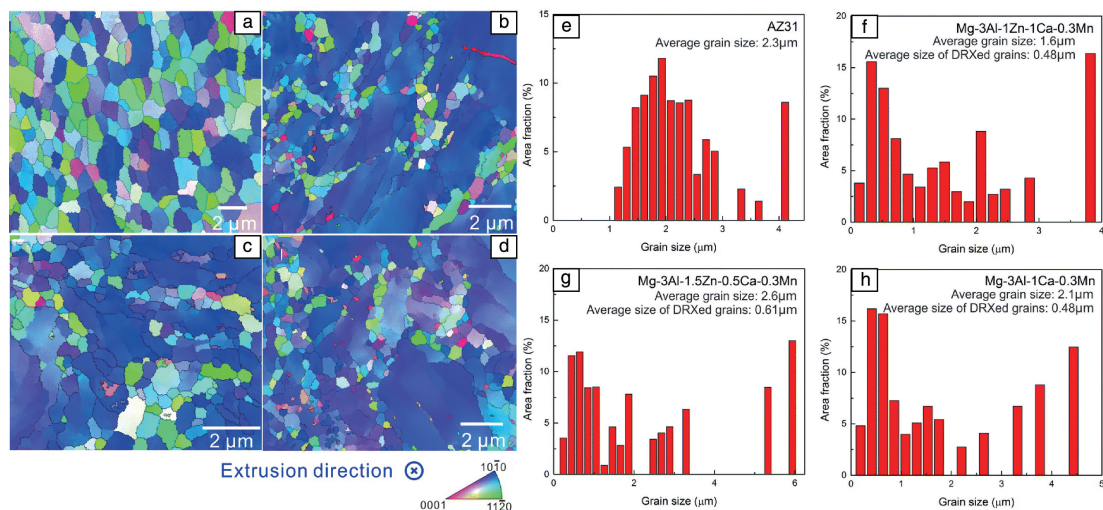


图 2 合金的透射式电子背散射衍射照片和晶粒尺寸分布柱状图^[29]: (a, e) AZ31, (b, f) Mg-3Al-1Zn-1Ca-0.3Mn, (c, g) Mg-3Al-1.5Zn-0.5Ca-0.3Mn, (d, h) Mg-3Al-1Ca-0.3Mn

Fig. 2 TKD-orientation maps and histograms showing grain size distribution of the alloys^[29]: (a, e) AZ31, (b, f) Mg-3Al-1Zn-1Ca-0.3Mn, (c, g) Mg-3Al-1.5Zn-0.5Ca-0.3Mn, (d, h) Mg-3Al-1Ca-0.3Mn

错墙,使小角度晶界的热稳定性得到提升,从而有利于实现细晶强化,最终使 AZ31 系合金表现出高的强度水平(>400 MPa)。

尽管目前已经开发出了多种高强度低合金化 Mg-Al-Zn 系合金板材,但其在室温下的成形能力一般较差^[30],严重限制了该合金系板材的实际应用。鉴于此,国内外学者基于 Mg-Al-Zn 系合金进行了多元微合金化设计与工艺优化,并取得了一定进展。Hono 等^[31]采用双辊铸轧工艺开发了一种新型 Mg-1.3Al-0.8Zn-0.7Mn-0.5Ca 合金板材(可实现亚快速凝固),研究表明,该合金板材拥有良好的室温成形性,其杯突值(index erichsen, IE)为 7.8 mm,室温屈服强度为~238 MPa。Trang 等^[32]也设计了一种室温下具有良好成形性的 Mg-3Al-1Zn-1Mn-0.5Ca 合金板材,该合金板材 IE 为 8 mm,室温屈服强度为~219 MPa。

2.3 Mg-Ca 系合金

Mg-Ca 系合金具有成本低、密度低和生物相容性优良等优点,在工业和生物医学等领域有着广泛的应用前景^[33, 34]。Mg-Ca 二元合金的共晶温度为 510 °C, Ca 在 Mg 中的最大溶解度为~1.2%。此外, Ca 元素原子半径(0.174 nm)明显大于 Mg 元素原子半径(0.136 nm),且与典型的 RE 元素原子半径接近(Gd: 0.180 nm, Y: 0.162 nm, Nd: 0.182 nm),因此, Ca 元素表现出类似于 RE 元素的强化效应和阻燃效果,目前性能优异的阻燃镁合金就是基于含 Ca 元素的合金体系进行设计的。同时,添加 Ca 元素可以降低镁合金中非基面滑移的层错能,并减小其<a>位错交滑移到非基面的能垒,增强其变形前期的非基面<a>位错滑移和其变形后期的<c+a>位错滑移,进而提升镁合金的塑性^[35]。此外, Ca 元素会在晶界处大量偏聚,并析出高密度 Mg₂Ca 纳米颗粒,该纳米颗粒对镁合金的晶界有强烈的钉扎作用,使得 Mg-Ca 系合金的强度最终可接近于 Mg-RE 系合金。

目前,基于热力学计算和 Mg-Ca 二元合金相图(图 3),可以获得 Mg₂Ca 相的分布温区,进一步通过调控热处理工艺和挤压参数(温度、速度),获得高强度的 Mg-Ca 二元合金。Naoko 等^[36]研究了挤压温度对 Mg-Ca 二元合金(Ca 原子百分数为 0.3%)微观组织和力学性能的影响,研究发现,该合金在 250 °C 下挤出时,平均晶粒尺寸可达到~0.5 μm,同时室温屈服强度为~363 MPa。Pan 等^[37]通过反向挤压工艺开发了一种高强度 Mg-Ca 二元合金(Ca 含量为 1%),其室温屈服强度和抗拉强度分别达到了~310 MPa 和~330 MPa。近期,基于合金成分与加工工艺优化, Pan 等^[38]进一步开发出了一种超高强度 Mg-Ca 二元合金(Ca 含量为 1%),该挤压态合金的动态再结晶晶粒进一步细化至 0.2~0.5 μm,且该镁基体中存在有强基面取向的亚晶晶粒组织,从而使该合金

的室温屈服强度提升至~377 MPa,同时抗拉强度也达到了~392 MPa。为了进一步阐明超细晶粒的形成机理,对该合金进行了 TEM 分析,发现镁合金中 Ca 元素的添加可促进镁基体的非基面滑移,同时在挤压过程中, Ca 元素会在晶界处发生动态偏聚从而阻碍再结晶晶粒的长大(图 4a);此外,挤压过程中还有大量球状 Mg₂Ca 纳米相的析出(图 4b~4f),该纳米相可抑制亚晶晶粒多边化的

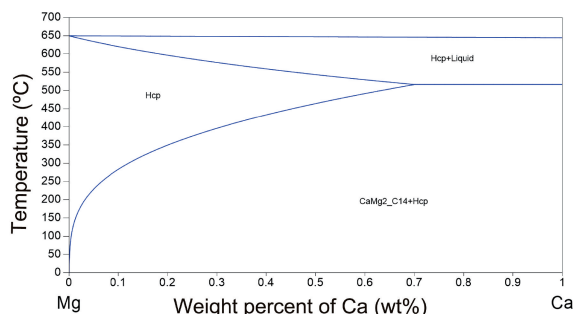


图 3 Mg-Ca 二元合金相图

Fig. 3 Phase diagram of Mg-Ca binary alloy

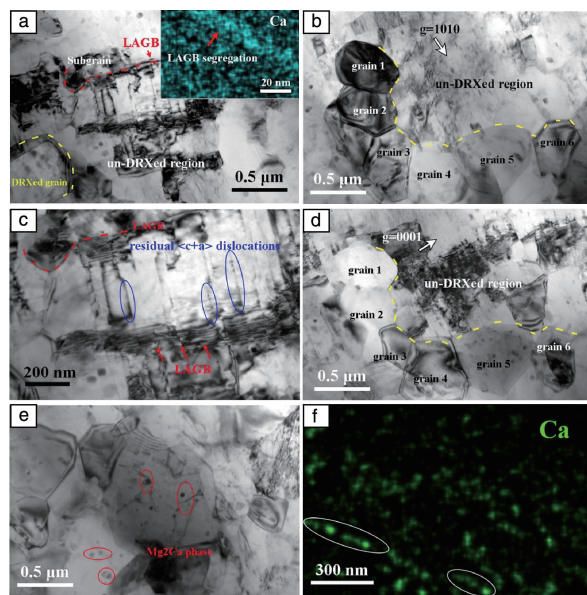


图 4 Mg-Ca 二元合金的 TEM 照片^[38]: (a) 未再结晶区组织照片, (b) 再结晶晶粒组织照片, (c) Mg₂Ca 纳米相的动态析出照片, (d) $g=10-10$ 光线条件下, 未动态再结晶和动态再结晶晶粒的共存照片, (e) $g=0001$ 光线条件下, 未动态再结晶和动态再结晶晶粒的共存照片, (f) Mg₂Ca 的 Z 衬度照片

Fig. 4 TEM images of the Mg-Ca binary alloy^[38]: (a) image of recrystallization region, (b) image of non-recrystallization region, (c) dynamically precipitating image of Mg₂Ca nano-phases, (d) co-existence grains of unDRXed region and DRXed region in the beam condition of $g = 10 - 10$, (e) co-existence grains of unDRXed region and DRXed region in the beam condition of $g = 0001$, (f) the Z-contrast image of Mg₂Ca phases

进程,并最终促进亚微米尺度晶粒的形成。细小的动态再结晶晶粒以及弥散析出的纳米 Mg_2Ca 相共同促进了该合金强度的提升。

Mg-Sn-Ca 合金由于具备显著的晶粒细化以及可形成高熔点第二相等特点,因此作为具有发展潜力的高强耐热镁合金引起了人们的关注。Chai 等^[39]研究了较宽 Ca 元素含量范围对 Mg-1.0Sn-0.5Zn 合金微观组织及力学性能的影响,结果发现, Ca 元素的添加能够改善 Mg-1.0Sn-0.5Zn 合金的晶粒结构,从而提升该合金的抗拉强度;当 Ca 元素含量为 1% 时,该合金室温抗拉强度可达到 ~ 310.9 MPa,延伸率约为 23.6%。

在此基础上,基于 Mg-2Sn-xCa 合金的相图(图 5),近期, Pan 等^[40]在 Mg-2Sn 中添加了 1% 的 Ca 元素,开发了一种高强度 Mg-2Sn-1Ca 合金。研究发现, Mg-2Sn-1Ca 合金在 260°C 下挤出时,其晶粒尺寸可细化至 $\sim 0.8\ \mu\text{m}$,并形成高密度的位错、亚晶界和 Mg_2Ca 纳米沉淀析出相,该合金室温屈服强度为 ~ 269 MPa,抗拉强度为 ~ 305 MPa,延伸率为 $\sim 6\%$ 。在 Mg-2Sn 合金的基础上, Pan 等^[41]进一步设计了 Mg-2Sn-2Ca 合金,并探究其微观结构和力学性能,研究发现,该合金在 220°C 挤出时,其室温屈服强度为 ~ 443 MPa,抗拉强度为 ~ 460 MPa,比较可知,该合金强度为非稀土类变形镁合金的最高强度,即实现了低成本、高强度低合金化镁合金的制备。

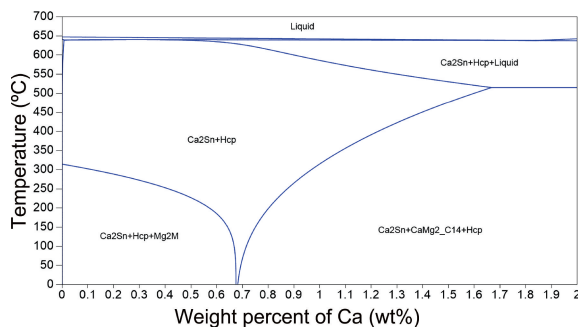


图 5 Mg-2Sn-xCa 合金相图

Fig. 5 Phase diagram of Mg-2Sn-xCa alloy

鉴于 Mn 元素同样具有改善合金力学性能的作用, Zhang 等^[42]近期开发了一种新型超高强度与中等塑性的 $\text{Mg-2.0Sn-1.95Ca-0.5Mn}$ 合金,研究发现, Mn 元素的添加增加了该合金动态再结晶过程的形核率,有利于该合金晶粒的细化;同时提高了该合金孪晶的热稳定性,导致再结晶晶粒直接在孪晶处形核,使得该挤压态合金的组织得到了显著弱化,有利于其塑性的提高;此外, Mn 颗粒本身作为强化相也可促进该合金强度的提升。因此,该挤压态合金的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别达到了 ~ 450 MPa、 ~ 462 MPa 和 $\sim 5\%$ 。

此外, Mg-Ca-Zn 系合金由于具有成本低、力学性能优异等特点而受到广泛关注^[43, 44]。图 6 为 Mg-0.5Ca-xZn 合金的相图,通过该相图可以制定出镁合金中合理的 Zn 元素添加量和热处理工艺。Zhang 等^[45]通过对 Mg-0.5Ca-1Zn 合金在不同温度下进行挤压,发现在 310°C 挤压时,该合金的位错密度最高,此时晶粒尺寸为 $0.5\sim 0.6\ \mu\text{m}$,抗拉强度为 ~ 300 MPa。Kang 等^[46]通过向 Mg-2Zn 合金中添加不同含量的 Ca 元素,研究发现随着 Ca 元素含量的增加,该合金的强度逐渐提高,但其延伸率反而逐渐下降。这是由于随着 Ca 元素含量的增加,该合金晶粒逐渐细化,从而使其强度得到提高,但是 Ca 元素的添加使得该挤压态合金中仍有少量未再结晶区域存在,因而降低了其塑性。Li 等^[47]研究了不同挤出速度 ($0.01, 0.05, 0.1$ 和 $0.5\ \text{mm/s}$) 对 Mg-0.5Ca-4Zn 合金微观组织和力学性能的影响。实验结果发现,该合金的强度随着挤出速度的降低而逐渐升高,当挤出速度为 $0.5\ \text{mm/s}$ 时,晶粒尺寸为 $1.75\ \mu\text{m}$,此时该合金的室温抗拉强度最低,为 ~ 337 MPa;当挤出速度降低到 $0.01\ \text{mm/s}$ 时,晶粒尺寸为 $0.98\ \mu\text{m}$,此时,合金的室温抗拉强度最高,为 ~ 371 MPa。该合金的高强度是晶粒细化、动态沉淀析出和组织强化共同作用的结果。

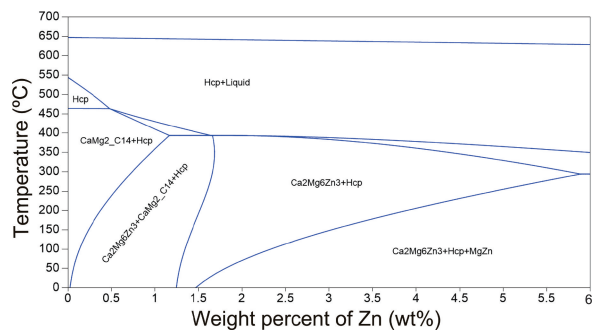


图 6 Mg-0.5Ca-xZn 合金相图

Fig. 6 Phase diagram of Mg-0.5Ca-xZn alloy

2.4 Mg-Zn 系合金

Zn 是镁合金中一种重要的合金元素,镁合金中添加的 Zn 元素在后续的时效过程中会以 β' 强化相的形式析出,可起到析出强化的效果,从而有利于合金强度的提高。然而,为实现低合金化的设计 (Zn 质量分数小于 4%), Mg-Zn 系合金的析出强化效果往往得不到充分体现;并且相对于 Mg-Ca 系合金, Mg-Zn 系合金的晶粒细化效果也不够显著,因此低合金化 Mg-Zn 系合金的力学性能往往较差,需要进一步添加 Mn 和 Ca 等元素来改善其微观组织与力学性能。

Mn 元素添加量较低时,可以起到去除合金中 Fe 杂质的作用; Mn 元素含量较高时,可以析出 Mn 单质或含

Mn 的强化相 (如 AlMn 相等), 从而起到析出强化的效果, 改善合金的力学性能^[48, 49]。例如, Pan 等^[50]研究了不同 Mn 元素含量 (分别为 1% 和 2%) 对 Mg-2Zn-0.3Sr 合金微观组织与力学性的影响, 研究结果表明: Mn 元素含量为 2% 时, 该合金可获得最优的力学性能, 其室温抗拉强度为 ~ 333 MPa, 延伸率为 $\sim 17\%$ 。该合金的高强度是细晶强化、弥散强化和析出强化等共同作用的结果。She 等^[51]向 Mg-2Zn 合金中添加 Mn 元素, 研究发现, Mn 元素含量为 2% 时, 该合金动态再结晶晶粒从 20 μm 显著细化到了 2 μm , 并且大量细小的 Mn 单质析出相有效阻碍了挤压过程中新生晶粒的长大, 使得该合金的抗拉强度达到了 ~ 315 MPa, 延伸率也高达 $\sim 24\%$ 。

此外, 结合 Ca 和 Mn 的优势, Jiang 等^[52]开发了一种新型低合金化 Mg-0.21Zn-0.3Ca-0.14Mn 合金 (溶质含量小于 1%), 实验发现, 当挤压温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 该合金得到了细小动态再结晶晶粒 (~ 2.3 μm) 和粗大未动态再结晶晶粒并存的双峰组织, 其屈服强度为 ~ 307 MPa, 延伸率为 $\sim 20.6\%$; 同时, 该合金在挤压过程中析出的细小球状 Mg_2Ca 和 $\alpha\text{-Mn}$ 相, 对动态再结晶晶粒的长大有阻碍作用, 并对最终双峰组织的形成起到了关键的促进作用, 如图 7 所示。

总结近年来国内外学者对高强度低合金化镁合金的研究成果 (图 8), 可以看出, Mg-RE^[19, 21, 22, 53]、Mg-Al^[23, 24, 27, 29, 54] 和 Mg-Ca^[35-37, 40, 41, 44-46] 系合金的屈服强度相对较高, 其中 Mg-RE 系合金屈服强度可超过 500 MPa,

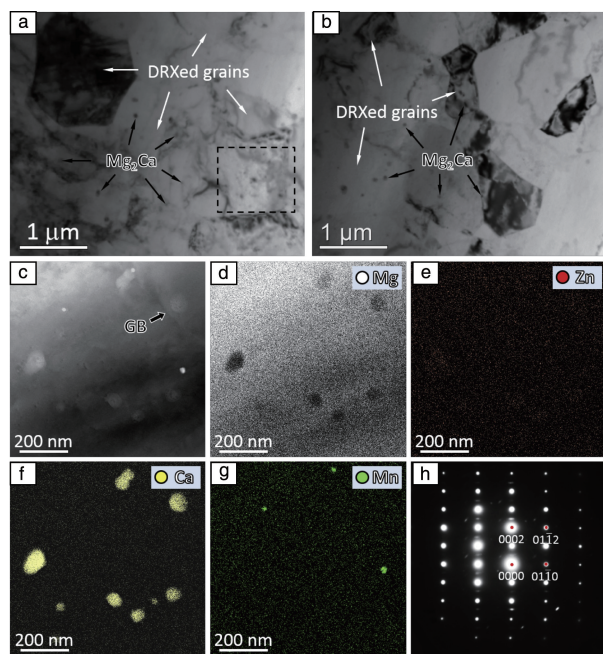


图 7 300 $^{\circ}\text{C}$ 下挤压的 Mg-0.21Zn-0.3Ca-0.14Mn 合金^[52]: (a) TEM 照片, (b) 图 7a 中矩形区域的高角环形暗场像照片, (c) SEM 照片, (d ~ g) 图 7c 的 EDX 元素面扫照片, (h) $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}}$ 光线方向含 Ca 球形析出相的选区电子衍射花样

Fig. 7 Mg-0.21Zn-0.3Ca-0.14Mn alloy extruded at 300 $^{\circ}\text{C}$ ^[52]: (a) TEM image, (b) high-angle annular dark-field image of rectangular region in Fig. 7a, (c) SEM image; (d ~ g) corresponding EDX elemental mappings of selected area in Fig. 7c, (h) corresponding selected area electron diffraction pattern of the Ca contained spherical precipitate taken from the beam direction of $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}}$

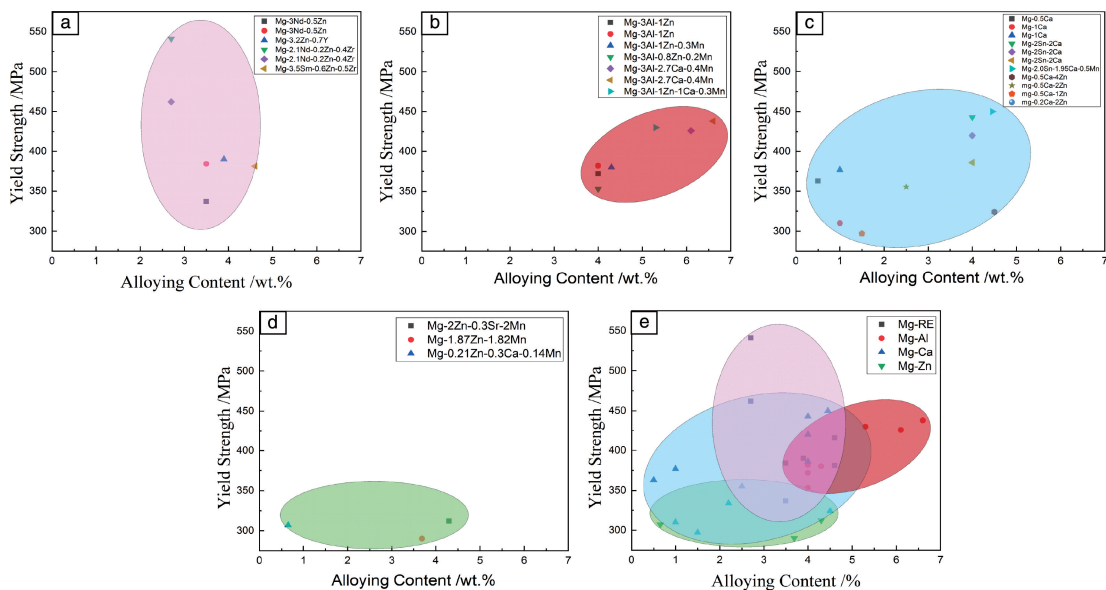


图 8 不同低合金化镁合金体系屈服强度与合金含量关系图: (a) Mg-RE^[19, 21, 22, 53], (b) Mg-Al^[23, 24, 27, 29, 54], (c) Mg-Ca^[35-37, 40, 41, 44-46], (d) Mg-Zn^[49-51], (e) 图 8a~8d 合金系汇总图

Fig. 8 The relationship diagrams between yield strength and alloy content of different low-alloyed magnesium alloy systems; (a) Mg-RE^[19, 21, 22, 53], (b) Mg-Al^[23, 24, 27, 29, 54], (c) Mg-Ca^[35-37, 40, 41, 44-46], (d) Mg-Zn^[49-51], (e) summary diagram of the alloy systems in Fig. 8a~8d

合金含量也可保持在 4% 左右；而 Mg-Ca 系合金在合金含量低于 1% 的条件下，其屈服强度就可达到 350 MPa；此外，Mg-Zn^[49-51] 系合金的成分含量跨度较大，几乎覆盖低合金化的所有成分含量区间，但其屈服强度相对较低，仅在 300 MPa 左右。

3 结 语

近年来，镁合金产品的类型逐渐多样化、应用领域日益广泛，特别是在交通运输、航空和航天等领域，人们对于低成本、高性能镁合金的需求也日益迫切，高强度低合金化镁合金的成功制备将大幅拓宽镁合金的应用范围。然而，低合金化镁合金的强度和塑性难以兼备，目前开发的高强度低合金化镁合金的延伸率和成形性一般较差，特别是一些超高强度的镁合金。因而，开发和设计出高强度、高延展性和高成形性兼备的低合金化、高性能镁合金具有重要意义，并且已成为未来镁合金发展的一个重要方向。未来镁合金的发展可围绕以下几个方面进行：① 结合各体系镁合金的特点，探究与设计新型的多组元、低(微)合金化镁合金；② 探究适合低合金化镁合金成型的加工方法和实现高性能化镁合金的工艺设计与优化方法；③ 阐明低合金化镁合金实现高强高韧力学性能的微观机制，并探索全新的高强韧镁合金的设计理念。

参考文献 References

- [1] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 中国材料进展[J], 2010, 29(08): 37-45.
DING W J, WU Y J, PENG L M, *et al.* Materials China[J], 2010, 29(08): 37-45.
- [2] TONG L B, ZHENG M Y, CHENG L R, *et al.* Materials Characterization[J], 2015, 104: 66-72.
- [3] JIANG B, XIANG Q, ATRENS A, *et al.* Corrosion Science[J], 2017, 126(sep): 374-380.
- [4] 吴玉娟, 丁文江, 彭立明, 等. 中国材料进展[J], 2011, 30(2): 1-9.
WU Y J, DING W J, PENG L M, *et al.* Materials China[J], 2011, 30(2): 1-9.
- [5] CIHOVA M, SCHAUBIN R, HAUSER L B, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 158: 214-229.
- [6] JIANG M G, XU C, NAKATA T, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 667: 233-239.
- [7] YU Z, HUANG Y, QIU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 622: 121-130.
- [8] HOMMA T, KUNITO N, KAMADO S. Scripta Materialia[J], 2009, 61(6): 644-647.
- [9] HENG X W, ZHANG Y, RONG W, *et al.* Materials & Design[J], 2019, 169: 1-10.
- [10] PARK S H, JUNG J G, KIM Y M, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 139: 35-38.
- [11] JIANG L Y, ZHANG D F, FAN X W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 620: 368-375.
- [12] SUN J P, YANG Z Q, HAN J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 734: 485-490.
- [13] 李见. 材料科学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 457.
LI J. Fundamentals of Materials Science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 457.
- [14] 康云, 张代东, 孟若愚. 山西冶金[J], 2008, 31(5): 5-7.
KANG Y, ZHANG D D, MENG R Y. Shanxi Metallurgy[J], 2008, 31(5): 5-7.
- [15] WANG J F, SONG P F, HUANG S, *et al.* Materials Letters[J], 2013, 93: 415-418.
- [16] ZHANG J H, LIU S J, WU R Z, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2018, 6(3): 277-291.
- [17] 王红炜, 胡延明, 连珍锐. 金属世界[J], 2017(1): 9-13.
WANG H W, HU Y M, LIAN Z R. Metal World[J], 2017(1): 9-13.
- [18] 陈振华. 耐热镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 534.
CHEN Z H. Heat Resistant Magnesium Alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 534.
- [19] GUAN K, YANG Q, BU F, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 703: 97-107.
- [20] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 397.
CHEN Z H. Deformation Magnesium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 397.
- [21] KUBSEK J, DVORSK D, VESEL J, *et al.* Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2018, 32(3): 321-331.
- [22] HUANG H, MIAO H W, YUAN G Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2018, 6(2): 107-113.
- [23] DING S X, LEE W T, CHANG C P, *et al.* Scripta Materialia[J], 2008, 59(9): 1006-1009.
- [24] KIM W J, LEE Y G, LEE M J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 65(12): 1105-1108.
- [25] HAN T Z, HUANG G, MA L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 784: 584-591.
- [26] KANG J, SUN X, DENG K, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 697: 211-216.
- [27] ZENG Z R, ZHU Y M, NIE J F, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 160: 97-108.
- [28] KIM W J, LEE Y G. Materials Science and Engineering: A[J], 2011, 528(4/5): 2062-2066.
- [29] ZENG Z R, ZHU Y M, NIE J F, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2019, 50(9), 1-20.
- [30] SUH B C, SHIM M S, SHIN K S, *et al.* Scripta Materialia[J], 2014, 84-85: 1-6.
- [31] BIAN M Z, SASAKI T T, NAKATA T, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 158: 278-288.
- [32] TRANG T T T, ZHANG J H, KIM J H, *et al.* Nature Communications

- [J], 2018, 9(1): 2522–2527.
- [33] RAD H R B, IDRIS M H, KADIR M R A, *et al.* Materials & Design [J], 2012, 33: 88–97.
- [34] OH-ISHI K, WATANABE R, MENDIS C L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 526(1/2): 177–184.
- [35] ZHU G M, WANG L Y, ZHOU H, *et al.* International Journal of Plasticity[J], 2019, 120: 164–179.
- [36] IKEO N, NISHIOKA M, MUKAI T. Materials Letters[J], 2018, 223: 65–68.
- [37] PAN H C, QIN G W, REN Y P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 630: 272–276.
- [38] PAN H C, YANG C L, YANG Y T, *et al.* Materials Letters[J], 2019, 237: 65–68.
- [39] CHAI Y F, JIANG B, SONG J F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 782: 1076–1086.
- [40] PAN H C, QIN G W, XU M, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 83: 736–744.
- [41] PAN H C, QIN G W, HUANG Y M, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 149: 350–363.
- [42] ZHANG A Y, KANG R, WU L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 754: 269–274.
- [43] TONG L B, ZHENG M Y, CHENG L R, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2013, 569: 48–53.
- [44] HOFESTTER J, BECKER M, MARTINELLI E, *et al.* JOM[J], 2014, 66(4): 566–572.
- [45] ZHANG B P, GENG L, HUANG L J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2010, 63(10): 1024–1027.
- [46] KANG Q, JIANG H, ZHANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 742: 1019–1030.
- [47] LI W J, DENG K K, ZHANG X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 677: 367–375.
- [48] GAO X, NIE J F. Scripta Materialia[J], 2007, 56(8): 645–648.
- [49] HOMMA T, NAKAWAKI S, KAMADO S. Scripta Materialia[J], 2010, 63(12): 1173–1176.
- [50] PAN F S, MAO J J, ZHANG G, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2016, 26(6): 630–635.
- [51] SHE J, PENG P, XIAO L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 765: 138203.
- [52] JIANG M G, XU C, NAKATA T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 668: 13–21.
- [53] SINGH A, OSAWA Y, SOMEKAWA H, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2014, 45(8): 3232–3240.
- [54] LI Z T, ZHANG X D, ZHENG M Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 682: 423–432.

(编辑 费蒙飞)