

镁在深闺人未识 — 镁铝、镁锌合金

2015-03-23 中国镁业供应链服务平台

用途最广的镁铝系合金

铝是镁合金最主要的合金化元素，是当下牌号最多、应用最广的镁合金，常用的铸造镁-铝合金有 AZ81A、AZ81S、AZ91D、AZ91S、AZ63A、AM20S、AM50A、AM60B、AM100A、AS215、AS41B、AS41S 等。镁-铝合金通常还含有少量的 Zn、Mn、Si 等，在应用的镁合金中，镁-铝系合金占 65%左右，而在工业应用的铸造镁合金中，镁-铝系合金又占有 85%以上。常用的变形镁-铝合金有：AZ31B、AZ61A、AZ80A、AZ10A 等。

Mg-Al 系相图属共晶型，在共晶温度 437℃时，铝在镁中的溶解度为 12.7%，而在室温时仅约为 2%，铝含量大于 6%的合金属热处理可强化的。在工业上应用的镁-铝合金中，铝含量一般不超过 10%，否则合金的各项性能会有不同程度的下降。铝可以提高镁的各项性能，含铝 6%左右的镁合金具有最高的强度和伸长率。

Mg-Al 合金通常还含有少量的锌与锰，锌可以溶于固溶体，产生进一步的固溶强化，并能稍稍改善抗腐蚀性能。可是锌却使含 7%~10%铝的镁合金的热收缩率上升。加入的 Mn 可与铝形成针状或短棒状化合物。合金中的杂质铁在淬火时还可能析出 AlFe 化合物。

铸造镁-铝合金一般含 6%~10%Al，用于铸造大型薄壁复杂零件，常用的合金有 AZ63A、AZ81A、AZ91A-E、AZ92A、AM100A，还研发出有特殊用途的压铸合金，如高纯的低铝合金 AM60A、AM60B、AM50A、AM20 等，它们有高的断裂韧性，因为晶界上的 Al₁₂Mg₁₇ 化合物质点大大减少，多用于铸造车轮、座椅框架、方向盘等汽车零件。变形镁-铝合金的铝含量一般≤8%，锌的含量≤1.5%，典型的合金为 AZ10A、A31B、AZ31C、AZ61A、AZ80A 等，用于锻压零件与轧制板、带，以及挤压、棒、型、管材等，AZ80A 合金约含 8%Al，虽有高的强度与可进行固溶时效处理，但有相当严重的应力腐蚀倾向，已大量被有更好性能的 Mg-Zn-Zr 系合金取代。

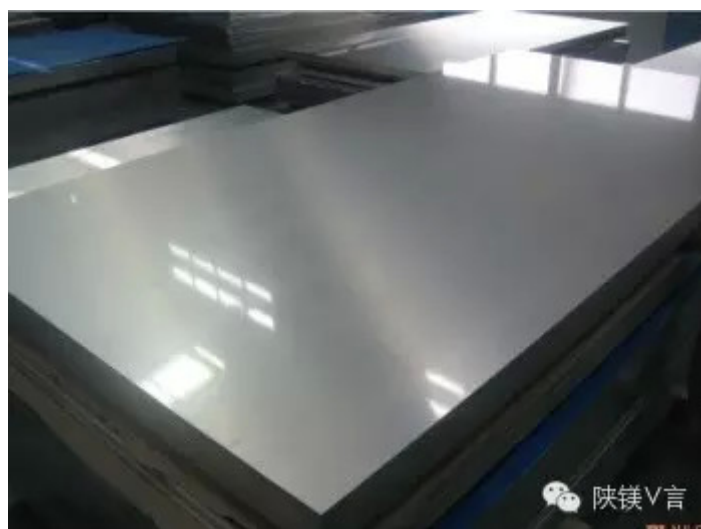
Mg-Al 系合金虽有良好的力学性能、铸造性能和抗大气腐蚀性能，是目前室温下应用最广泛的镁合金，但是当温度高于 120℃后，AZ 系及 AM 系合金的强度性能会急剧下降，因为 Al₁₂Mg₁₇ 的熔点为 460℃，在温度高于 120℃时成为软质相，不能有效地钉扎晶界，于是通过晶界滑移发生滑移。向 Mg-Al 合金添加 1%Ca 可以提高合金的蠕变强度，但是钙的含量不能>1%，否则合金具有热裂倾

向降低铝含量而加入硅，也可以提高蠕变强度，从而开发出了如 AS41A、AS41B、Al21 等这样的 AS 系镁合金。因为降低铝含量可以减少 Al₁₂Mg₁₇ 质点，而 Si 与 Mg 可形成细小的 Mg₂Si 质点，阻碍晶界移动。AS21 合金的铝含量低，蠕变强度比 AS41A、AS41B 合金的高，但是铸造性能差。虽然 Mg-Al-Si 系合金有高的抗蠕变强度，但还是不如 A380 铝合金的。

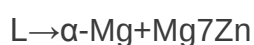
向 Mg-Al 系合金添加 RE 元素，可以进一步提高合金的抗蠕变强度，如 AE42 合金的抗蠕变强度不但比 Mg-Al-Si 系合金的高，而且有更好的综合性能，不过稀土的价格昂贵，稀土元素对 Mg-Al 合金蠕变性能的影响机制至今仍无统一的想法。一般认为，抗蠕变强度的提高是由于晶界上形成了大量的阻碍晶界滑移的 Mg₁₂RE 质点，不过应注意的是，Mg-Al-RE 合金只适于压铸，因为压铸时的冷却速度快，可形成细小的 Mg₁₂RE 质点，否则会形成粗大的 Mg₁₂RE 化合物，使性能变坏。

以 AZ 合金为基础，提高锌含量降低铝含量开发的 ZA104 合金是一种蠕变强度较高且铸造性能较好成本也不高的合金。日本研发的 Mg-5Al-2Ca-2RE-0.3Mn 合金具有比 AE42 合金更高的抗蠕变强度，而且其耐热性与抗蚀性与 A384 铝合金的相当，还有良好的可铸造性能。

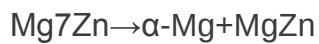
有时效强化能力的镁锌系合金



铝是镁合金的第一大合金化元素，那么锌就是它的第二大合金化元素，锌在镁中的最大固溶度为 62%，且随着温度下降而减少，因此除有固溶强化作用外，还有一定的时效强化作用。锌可削弱合金中铁、镍等杂质对其抗腐蚀性能的不利影响，锌可与镁形成 Mg₇Zn，在 340℃ 发生共晶反应，共晶点为 51.2%Zn，即



温度下降到 312℃时发生共析反应，即



合金的室温平衡组织为 $\alpha\text{-Mg} + \text{MgZn}$ ，温度降低时可以 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中析出强化相 MgZn 。镁-锌系合金可形成连续的 GP 区和连续的中间析出相，因而不能通过过热或变质处理细化晶粒。二元 Mg-Zn 合金的凝固温度区间大，流动性差，易产生显微疏松，也不易细化晶粒。因此，几乎没有商业使用价值，镁-锌合金的时效过程非常复杂。

目前获得工业应用的铸造镁-锌系合金的锌含量为 4%~6%，含 5%Zn 的合金具有最高的强度性能，再增加锌含量，合金的力学性能全面下降。另外，锌会引起合金出现显微疏松和增大热裂倾向。

镁-锌合金有时效强化能力， Mg-5Zn 合金可在 204℃时效处理 5h~10h，温度低时，时效强化效果缓慢。工业 Mg-Zn 合金的锌含量不得大于 6%，向合金中添加少量的 Mn、Cu、RE 等可改善合金的性能，形成有优秀综合性能的新型镁-锌合金。

在 Mg-Zn 合金中加入 Cu 可以显著提高合金塑性和时效强化效果。 Mg-Zn-Cu 合金铸件的力学性能与 AZ91 合金的相当，而且有更好的高温稳定性，如砂型铸造的 ZC63 合金。加入铜可以提高 Mg-Zn 合金的共晶温度，因而可在更高的温度下进行固溶处理，可以提高 Zn 及 Cu 在镁中的固溶量，同时共晶体中化合物的形貌也生了变化， Mg-Zn 化合物以离异共晶形式分布于晶界及枝晶间，大部分 Cu 以化合物形式存在于共晶相 $\text{Mg}(\text{Cu,Zn})_2$ 中，因而减少了 Cu 对合金抗蚀性的不利影响。 Mg-Zn-Cu 合金用于铸造汽车零件，但还需提高合金的抗腐蚀性能。

向 Mg-Zn-Cu 合金中再添加 Mn 形成的四元合金 ZC71 也有时效硬化作用，用于生产挤压产品。

在含锌量小于 4%的镁合金中添加 $\geq 0.5\% \text{Ca}$ ，可形成 Mg_2Ca 和 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2\text{Zn}_5$ 化合物，可于 167℃以下从固溶体中析出，提高合金的抗蠕变强度，这些化合物在 167℃以上粗化，使合金的抗蠕变能下降，增加锌含量，合金的抗蠕变能力也会下降。含锌量较高的镁-锌-铝合金 ZA142、ZA144 的抗蠕变强度显著高于 AZ91 合金的。Sr 也可以提高镁-锌合金的抗蠕变强度，但 Sr 的效果比 Ca 的大。

Mg-Zn 合金通常含有 $>0.5\%$ 锆，锆有明显的晶粒细化作用。 Mg-Zn-Zr 合金的铸造组织为 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体和块状 Mg-Zn 化合物与少量的 Zn_3Zr_2 金属化合物。典型的铸造 Mg-Zn-Zr 合金有 ZK51A、ZK61A，变形合金有 ZK21A、ZK31、ZK40A、

ZK60A、Z616A。铸造合金的状态为 T1 或 T6，而挤压材料及锻件仅在 T6 状态下应用。

含铝量高的镁-锌合金不易加工与铸造，为了解决工艺上的困难，可降低锌含量或添加稀土与钽，从而研发出 Mg-Zn-RE-Zr 系合金与 Mg-Zn-Th-Zr 系合金，前一类合金如 ZE41A，人工时效后具有中等强度，已用于铸造直升机传动箱体；后一类合金有 ZH62A，不过此合金现在已几乎不用了。

RE 的添加不仅改变了镁-锌合金铸态组织中原有二元相的结构形态，而且生成了一种新的三元化合物 T 相，它的成分范围甚广；另外还改变了合金的时效硬化特性，阻碍 β 相的析出，推迟过时效的发生。