

镁的合金化与合金相图

郝士明*

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 论文分析了镁基合金二元和多元相图的研究现状; 指出了镁合金在合金化中存在的问题. 在此基础上探讨了在镁合金的设计与研究过程中如何进行相图的研究. 指出由6~10个元素组成镁合金集团进行合金相图的实验测定和热力学计算的方案是可行的.

关键词: 镁; 合金化; 相图; 合金集团

中图分类号: TG113.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-6620(2002)03-0165-05

Alloying of magnesium alloys and phase diagram

HAO Shi-ming

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The research status of binary and multi-component phase diagram of magnesium alloys has been analyzed and several problems existing in alloying of magnesium alloys have been pointed out. On this basis, it was discussed how to study phase diagram in the alloy design of magnesium alloys. It was indicated that scheme on experimental measurement and thermodynamic calculation for alloy phase diagram of a magnesium alloy cluster from 6 to 10 elements is feasible.

Key words: magnesium; alloying; phase diagram; alloy cluster

镁合金的开发与应用虽然已有近80年的历史,但真正作为一种不可缺少的工程材料来进行开发和应用,还是近30年来随着汽车工业的技术进步而兴起的.特别是近10年的突飞猛进的发展,又与3C产业在国民经济中比重的提高密切相关^[1-3].合金化是材料开发的基础环节.虽然商品镁合金已经在实际需求的推动下,开发出若干个品类,如高强、耐热、超轻镁合金等.但如果把镁合金与其他成熟的结构材料相比,其合金化尚存在许多问题,而这些问题又都与相图研究的内容与水平密切相关,本文试图从合金设计的角度探讨与镁合金发展相关的相图研究的现状与未来.

1 镁的合金化期望

1.1 强度(特别是屈服强度)的提高

纯Fe、纯Ti、纯Al、纯Mg的弹性切变模量分别为80 000、36 000、26 000、16 600 MPa左右,

由此推算的理论屈服强度分别为12 500、5 700、4 000、2 600 MPa.目前铁基、钛基、铝基、镁基材料通过合金化实际达到的最高屈服强度为2 800、1 400、550、300 MPa,分别相当于理论值的22.4%、24.5%、13.8%、11.5%.可见Al和Mg合金的合金化强化效果均较低,其中镁基材料最低.这固然与这两种合金缺乏基体相变强化机制有关,同时也说明镁合金的强化理论研究尚有很大差距.这一现状是世界性的^[4].

1.2 耐热性的增强

纯Al与纯Mg的熔点相近(660与651),Mg只比Al低9,但是,Mg合金的耐热性却比Al合金低得多.例如,以Cu、Ni、Mn为主要合金元素的耐热铝合金的工作温度可达350,300 100 h的持久强度可达70 MPa,而耐热镁合金的工作温度低于300,其300 100 h的持久强度只有前者的一半,约35 MPa^[5].

* 收稿日期: 2002-08-12.

作者简介: 郝士明(1938—),男,教授,博士生导师.

1.3 耐蚀性的改善

镁的化学活性很高,易受各种介质的腐蚀.合金化虽然收到了一定的效果,但距离期望值尚远.

1.4 对合金综合性质认识的加深

与钢铁等传统结构材料相比,镁合金在力学性能与工艺性能的平衡协调方面还有待通过合金化来进一步改善.例如通过半固态加工和触变成型的合金不仅需要提高材料的性能,而且需要知道准确的液、固相点温度以便选择加工温度.

综上所述,与下列的传统金属结构材料相比,从性能水平反映出镁的合金化研究水平尚有较大差距.其中主要有:与钢铁材料、铝合金相比,缺少二元、三元和多元相图的研究,特别是多元变温纵截面相图的研究;缺少二元、三元和多元系统的热力学数据库以及扩散系数、相变动力学数据库,缺乏第二相强化及过饱和固溶体的析出理论与相关数据的积累.与镍基耐热合金、钛合金相比,缺少

二元和多元合金相平衡热力学数据库;缺少在这些数据库基础上的相计算(PHACOMP)合金设计的理论与实践积累.

2 镁基合金相图研究的现状

如前所述,虽然镁合金的应用已有很长的历史,但镁的合金化研究远落后于其它结构材料.下面从两个方面来分析在相图研究上的差距.

2.1 二元基础系统的研究

表 1 是根据美国金属学会的《二元合金相图》修订第二版整理的结果^[6].可以看出,与钢铁材料和铝合金相比,镁合金的合金化研究程度不高的原因之一是镁基二元合金相图的研究还远落后于其它二元相图.87 个 Mg-X 二元系中,有 25 个与高熔点元素等组成的系统尚未构建起相图.

表 1 镁基二元合金相图研究成果与铁基、铝基相图的比较

Table 1 The comparison of phase diagrams of Mg-X system with Fe-X, Al-X systems

合金系	二元系数	无相图系统数	无相图的系统
Fe-X	79	5	Fe-Am Fe-Cs Fe-Np Fe-Rb Fe-Tl
Al-X	78	7	Al-Cs Al-K Al-Np Al-Os Al-Rb Al-Re Al-Tc Mg-Ac Mg-Ar Mg-Br Mg-C Mg-Cl Mg-F Mg-Fr Mg-I Mg-Np
Mg-X	87	26	Mg-Os Mg-P Mg-Pa Mg-Pm Mg-Po Mg-Pr Mg-Pt Mg-Ra Mg-Re Mg-Rh Mg-Ru Mg-S Mg-Se Mg-Ta Mg-Tc Mg-Te Mg-W

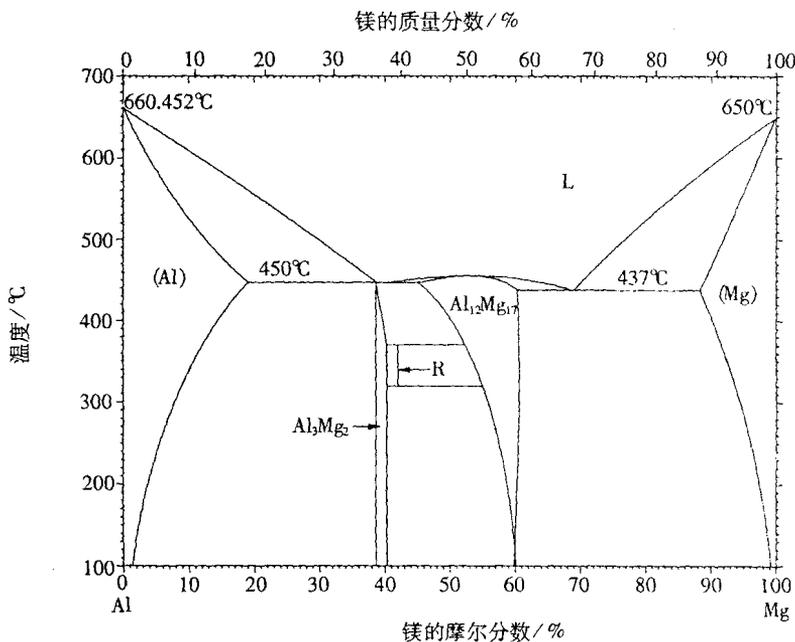


图 1 Mg-Al 二元相图的最新形式

Fig. 1 The latest pattern of Mg-X binary phase diagram

图 1 的 Mg-Al 二元系是镁合金的典型的
重要基础系统. 1933 年就有了第 1 个相图研究
结果^[7], 1945 年就大体确定了与现在相图相近的
形式^[8], 但含 x (Mg) 为 40% ~ 60% 的部分直到

1970 年代后期才确定下来^[9]. 图 1 是 1988 年
评估的结果. 由此可见, 即使是二元相图, 在科学技
术的不断进步中也是要不断进行修正的.

表 2 镁基二元合金中的镁基固溶体溶解度与第二相(No sol 表示溶解度极小)
Table 2 The solubility in magnesium solid solution of Mg-X binary alloys and second phase
(No sol indicating that solubility is very little)

合金系	Mg 中的溶解度 x_B / %	强化相	合金系	Mg 中的溶解度 x_B / %	强化相	合金系	Mg 中的溶解度 x_B / %	强化相
Mg-Ac			Mg-H	11.0	MgH ₂	Mg-Ra		
Mg-Ag	4.0	Mg ₄ Ag	Mg-Hf	No sol	Hf	Mg-Rb	No sol	Rb
Mg-Al	11.6	Mg ₁₇ Al ₁₂	Mg-Hg	0.40	Mg ₃ Hg	Mg-Re		
Mg-Ar			Mg-Ho	5.44	Mg ₂₄ Ho ₆	Mg-Rh		
Mg-As	No sol	Mg ₃ As ₂	Mg-I			Mg-Ru		
Mg-Au	0.1	Mg ₃ Au	Mg-In	19.4		Mg-S		
Mg-B	No sol	MgB ₂	Mg-Ir	No sol	Mg ₄₄ Ir ₇ ?	Mg-Sb	No sol	Mg ₃ Sb ₂
Mg-Ba	0.002	Mg ₁₇ Ba ₂	Mg-K	< 0.02	K	Mg-Sc	15.9	MgSc
Mg-Be	No sol	MgBe ₁₃	Mg-La	No sol	Mg ₁₂ La	Mg-Se		
Mg-Bi	1.12	Mg ₃ Bi ₂	Mg-Lu	8.80	Mg ₂₄ Lu ₅	Mg-Si	No sol	Mg ₂ Si
Mg-Br			Mg-Mn	1.0	Mn	Mg-Sm	0.99	Mg ₄₁ Sm ₅
Mg-C			Mg-Mo	No sol	Mo	Mg-Sn	3.45	Mg ₂ Sn
Mg-Ca	0.58	Mg ₂ Ca	Mg-N	No sol	Mg ₃ N ₂	Mg-Sr	No sol	Mg ₁₇ Sr ₂
Mg-Cd	连续	(MgCd ₃)	Mg-Na	No sol	Na	Mg-Ta		
Mg-Ce	0.13	Mg ₁₂ Ce	Mg-Nb	No sol	Nb	Mg-Tb	4.57	Mg ₂₄ Tb ₅
Mg-Cl			Mg-Nd	0.63	Mg ₁₂ Nd	Mg-Tc		
Mg-Co	1.01	MgCo ₂	Mg-Ni	No sol	Mg ₂ Ni	Mg-Te		
Mg-Cr			Mg-Np			Mg-Th	0.49	Mg ₂₃ Th ₆
Mg-Cs	< 0.1	Cs	Mg-O	No sol	MgO	Mg-Ti	No sol	Ti
Mg-Cu	0.013	Mg ₂ Cu	Mg-Os			Mg-Tl	15.4	MgTl ₂
Mg-Dy	4.83	Mg ₂₄ Dy ₅	Mg-P			Mg-Tm	6.25	Mg ₂₄ Tm ₅
Mg-Er	6.56	Mg ₂₄ Er ₅	Mg-Pa			Mg-U	No sol	U
Mg-Eu	No sol	Mg ₁₇ Eu ₂	Mg-Pb	7.75	Mg ₂ Pb	Mg-V	No sol	V
Mg-F			Mg-Pd	No sol	Mg ₈ Pd	Mg-W		
Mg-Fe	No sol	Fe	Mg-Pm			Mg-Y	3.6	Mg ₂₄ Y ₅
Mg-Fr			Mg-Po			Mg-Yb	0.48	Mg ₂ Yb
Mg-Ga	3.1	Mg ₅ Ga ₂	Mg-Pr	0.31	Mg ₁₂ Pr	Mg-Zn	3.3	MgZn
Mg-Gd	4.53	Mg ₅ Gd	Mg-Pt			Mg-Zr	0.99	Zr
Mg-Ge	No sol	Mg ₂ Ge	Mg-Pu	No sol	Mg ₈ Pu			

表 2 是对 87 个镁基二元合金系统的一个总结. 竟有 26 个系统因只有少量晶体结构数据尚未构成相图. 有 24 个系统中镁基固溶体的溶解度极小, 其余的 38 个系统中 Mg 基固溶体有较大的溶解度. 在已构成相图的 62 个 Mg-X 二元系中, 只有 Mg-Cd 一个合金系是 Mg 与另一组元构成连续固溶体 (在较高温度下). 有 14 个系统是 Mg 与纯组元第 2 相平衡, 其余 45 个系统均为 Mg 与化合物第 2 相平衡. 高熔点的纯组元和化合物第 2 相构成了镁合金的强化相. 每个金属元素都应该有 80 个左右的二元相图, 而镁基二元相图只有 62

个. 所以至少从数量上说, 镁二元相图的研究尚远不充分.

2.2 三元与多元系统的研究

镁基三元相图共 3000 左右^[10]. 多元相图的数目更大, 全部研究已不可能. 首先以 Mg-Al-X 系的研究情况为例, 通过表 3 加以分析. 在该系列的 51 个三元系中相平衡信息较多可用来帮助合金设计的只有 15 个. 另有 15 个三元系只有很少的相平衡信息, 尚不能支持合金设计. 更多的三元系 (19 个) 则完全没有相图. 这说明即使象 Mg-Al-X 这样的重要系统, 目前也还研究得很不充分.

表 3 Mg-Al-X 系三元相图的研究现状

Table 3 The research status of Mg-Al-X ternary phase diagram

合金系	无相图	信息很少	信息较多	合金系	无相图	信息很少	信息较多
Mg-Al-Ac				Mg-Al-K			
Mg-Al-Ag				Mg-Al-La			
Mg-Al-As				Mg-Al-Li			
Mg-Al-Au				Mg-Al-Lu			
Mg-Al-B				Mg-Al-Mn			
Mg-Al-Ba				Mg-Al-Mo			
Mg-Al-Be				Mg-Al-Nd			
Mg-Al-Bi				Mg-Al-Pb			
Mg-Al-C				Mg-Al-S			
Mg-Al-Ca				Mg-Al-Sb			
Mg-Al-Cd				Mg-Al-Sc			
Mg-Al-Ce				Mg-Al-Se			
Mg-Al-Co				Mg-Al-Si			
Mg-Al-Cr				Mg-Al-Sm			
Mg-Al-Cu				Mg-Al-Sn			
Mg-Al-Dy				Mg-Al-Sr			
Mg-Al-Fe				Mg-Al-Ta			
Mg-Al-Ga				Mg-Al-Te			
Mg-Al-Gd				Mg-Al-Ti			
Mg-Al-Ge				Mg-Al-Tl			
Mg-Al-H				Mg-Al-V			
Mg-Al-Hf				Mg-Al-W			
Mg-Al-Hg				Mg-Al-Y			
Mg-Al-Ho				Mg-Al-Zn			
Mg-Al-In				Mg-Al-Zr			
Mg-Al-Ir							
合计				51	19	17	15

这表明, 虽然相图是合金设计的重要依据, 但一般地说, 相图的研究与合金的发明和设计的全过程是同步进行的. 对于镁基三元系, 目前研究得更多的是:

Mg-Al-X (Mg-Al-Zn, Mg-Al-Cd, Mg-Al-Ag, Mg-Al-Li, Mg-Al-Mn)

Mg-Zn-X (Mg-Zn-Zr, Mg-Zn-Ce, Mg-Zn-Nd)

Mg-Nd-X (Mg-Nd-Mn, Mg-Nd-Ni, Mg-Nd-Zr)

Mg-Mn-X (Mg-Mn-Ce, Mg-Mn-Ni)

Mg-Li-X (Mg-Li-Sn, Mg-Li-Cd)

四元以上的系统只有个别的与材料设计具体目的对应性特别强的研究工作.

3 今后的镁基合金相图的研究工作

尽管到目前为止镁基合金相图的主要研究方式是实验测定. 但是完全依靠实验全面进行镁基二元和多元相图的测定是不可能的. 应该注意到在 20 世纪 70 年代初就出现了相图的热力学计算组织 (CALPHAD), 而且一直在追求应用普适性热力学模型来计算、评估二元和多元系相图, 并取得了巨大的成绩. 虽然这种计算仍依赖于由实验获得的热力学数据, 但已经可以说, 相图的获得摆脱了完全依赖实验测定的阶段. 计算相图虽然还要接受实验的检验, 但已经成为取得相图特别是多元系相图的无法替代的重要手段. 在能够通过热力学计算来获取相图之后, 相平衡研究实际上已经成为材料设计的一部分.

3.1 二元和多元合金的热力学计算 (CALPHAD)

这一工作中热力学参数的收集、比较和评估是最重要的基础性工作. 对于镁合金来说可采用的主要方法有溶解度及溶解度积拟合、特征点拟合等. 热力学模型可选择广义亚正规溶体模型、双亚点阵模型或集团变分模型 (CVM). 数据库可选择 THERMO-CALC 软件数据库. 计算方法可选择 THERMO-CALC 软件或 PANDAT 软件.

表 4 合金集团组元数与相图数目的关系

Table 4 Relationship between the number of alloy cluster and the number of phase diagram

合金集团组元数	二元相图	三元相图	四元相图	五元相图	更多元相图	合计
6	15	20	15	6	1	57
8	28	56	70	56	37	247
10	45	120	210	252	386	1013
	实验测定	实验测定	热力学计算	热力学计算	热力学计算	

3.2 多元镁基合金的相计算 (PHACOMP)

在 20 世纪 60 年代初, 相计算 (PHACOMP) 技术在镍基高温合金成分设计上的成功应用开拓了合金设计这一新方向. 但在当时那仍是一种依赖于经验相平衡成分计算的合金设计. 在热力学相平衡计算支持下的 PHACOMP 可以把多元合金相平衡信息与合金设计紧密结合起来. 镁合金多是双相合金, 相计算的合金设计是大有作为的.

3.3 合金集团式的相图研究

这里提出的“合金集团”是一种由几个或十几个元素所组成的一个有限系统. 由于多元合金相图是一个极其庞大的集合, 如前所述, 仅 Mg-Al-X 系就多达 30 个, 而全部镁基三元合金多达 3000 个左右. 如果再考虑到四元、五元合金, 对于实验和计算来说都是一个大得难以接受的数字. 因此, 尽管完善多元相图是人类的终极目标, 但是在一个阶段内人们只能追求有限目标, 由此产生了合金集团的概念. 在一个时期可以集中力量尽可能完善一个特定合金集团的相图. 合金集团的相图数如表 4.

由 6 个元素所组成的镁基合金集团相图总数为 57, 即使对于实验研究这也是可以接受的了. 钢铁材料中的不锈钢、高速钢、耐热钢, 镍基高温合金, 高强高韧铝合金, 钛合金等都是由特定的 6~12 个元素所组成的合金集团, 其中的各种合金相图经过多年来的研究, 多数已经实验测定或计算过了, 可以为合金设计提供有力的技术支撑.

合金相图实验研究的重点是二、三元相图, 这不仅因为这类相图的实验工作量相对较小, 实验难度小, 实际用途大; 更重要的是二、三元相图的实验研究完成后, 相关的热力学参数就会得到补充、评估和优化. 积累起为计算更高元相图所必需的热力学数据. 四元以上的相图主要通过热力学计算来完成, 完整准确的二、三元相平衡实验结果是完成这种计算和提高计算结果可信度的基础.

(下转 202 页)

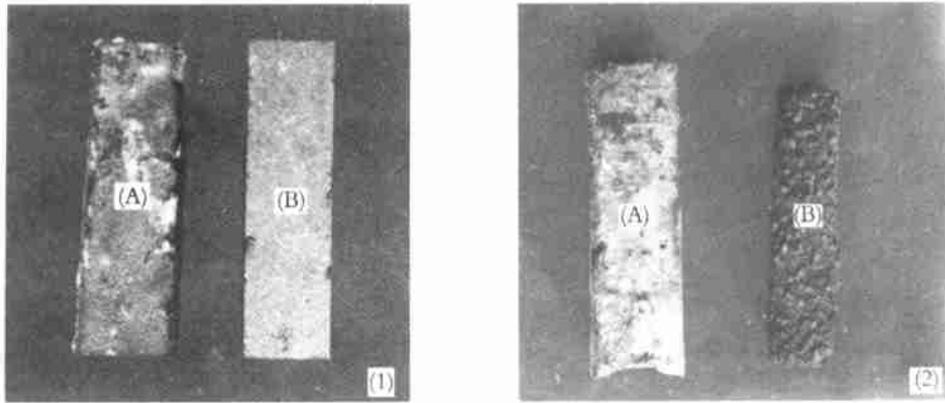


图 3 涂层电极与未涂层电极氧化前后照片

Fig. 3 Photos of coated and uncoated electrodes before and after oxidation

(1) 氧化前; (2) 氧化后; (A) 涂层; (B) 未涂层

如此高的温度使石墨很容易被氧化,因此石墨电极从氧化部位开始往下逐渐变细,使电极的抗耗性下降。另外由于电流的集肤效应,较细的电极,电流密度增大,电极的抗大电流冲击能力亦下降,从而导致了石墨电极的单耗增加。在石墨电极的耗损中,侧面氧化损失最大,占总消耗的 50%~70%^[2]。因此,解决了电极侧面氧化损耗问题就解决了电极耗损的主要矛盾。

3 结 论

(1) 火法涂层石墨电极抗氧化能力强。在相同

的实验条件下,涂层电极的氧化率为 1.9%~9.4%,此氧化损失多发生在头端未涂层部位;未涂层电极的氧化损失率为 43.8%~72.5%。

(2) 涂层与石墨电极基体形成稳定的化合物;涂层与基体结合牢固,便于运输。

参考文献:

- [1] 刘光穆. 用电极涂料降低电极消耗的实践[J]. 炼钢, 1993, (1): 46-49.
- [2] 殷宝言. 电弧炉石墨电极耗损原因及其控制措施[J]. 炼钢, 1989, (6): 32-36.

(上接 170 页)

4 结 语

镁基合金的研究和开发正处于前所未有的繁荣期,研究者们应该清醒地注意到镁基合金相图的研究还远远落后于实际合金化的需要。如果把镁基合金看成是一个由 6~10 个组元所组成的合金集团,那么属于这一集团的合金相图数并不是大得不可接受的。二、三元相图主要通过实测,更高元相图主要通过热力学计算,在一个不太长的期间内进一步完善镁基合金相图,使镁基合金的研究、开发和应用建立在更科学的基础上的目标是完全可以实现的。

参考文献:

- [1] LUO A, RENAUD J, NAKATSU GAWA I, *et al.* Magnesium casting for automobile applications[J]. JOM, 1992, 47(7): 28-31.
- [2] BUSK ROBRET S. Magnesium products design[J]. The

international magnesium association, 1987, 373-374.

- [3] GOPALA KRISHNA V, KRISHNADAS Nair C G, KRLSHNADEV M R. Proceedings of international magnesium conference[A]. edited by institute of materials. London: Institute of Materials, 1997. 575-584.
- [4] KOJ IMAN Y. Project of platform science and technology for advanced magnesium alloys[J]. Materials transaction, 2001, 42(7): 1154-1159.
- [5] ANYANWU I A, KAMADO S, KOJ IMA Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1154-1159.
- [6] MASSALSKI T B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, *et al.* Binary alloy phase diagrams[M]. Second Edition. Vol. 2, ASM International, 1990.
- [7] SCHMID E, SIEBEL G. A investigation for phase equilibrium on system aluminum and magnesium[J]. Z. Phys., 1933, 85: 37-41 (in German).
- [8] BUTCHERS E, HUME-ROTHERY W. Study on the phase diagram of Al-Mg alloy[J]. J. Inst. Met., 1945, 71: 291-311.
- [9] SILLER W, HOFFMEISTER H. Determination of liquid/solid phase equilibria of aluminum-magnesium-zinc alloys[J]. Z. Metallkd., 1979, 70(12): 817-824.
- [10] VILLARS P, PRINCE A, OKAMOTO H. Handbook of ternary alloy phase diagrams, ASM international[M]. The Materials Society, 1997. CD ROM.