

高强度镁锌锆合金

王秉安 孙鸿德

提要: 本文叙述了镁锌锆合金的主要特点, 锆含量对合金机械性能以及结晶时晶粒度大小的影响, 机械性能与铸件壁厚间的关系, 铸件稳定性与时效规范间的关系, 以及浇注温度对铸件热裂形成的影响。

镁锌锆合金是正在研究和发展的**高强度镁合金**, 它同镁铝锌合金相比具有很多优点, 所以在工业中的应用越来越广泛, 地位越来越重要。

一、镁锌锆合金的特点:

目前铸造镁合金基本可以分为三类:

1. 标准类型镁合金, 即镁铝锌系, 以ZM5合金为代表, 是最古老也是目前应用最广的铸造合金;

2. 室温高强度镁合金, 即镁锌锆系, 也就是说含锆(Zr)镁合金, 它是正在应用和研究的性能优良的镁合金;

3. 耐热类型镁合金, 即在镁合金中加入稀土金属或钍, 这类合金可以用于制造工作在250~350℃的另件。

第一类镁铝锌系合金, 如ZM5合金它们的主要缺点是屈服强度低, 一般 $\sigma_{0.2}$ 只有11 kg/mm², 而室温高强度镁锌锆合金屈服强度为16~23kg/mm², 由此可见屈服强度提高很多, 有效地提高了另件抗塑性变形的能

力。

标准类型镁合金铸件容易产生疏松或严重疏松, 而镁锌锆系合金则生成疏松的倾向小, 特别是加入稀土元素后, 基本上可以消除疏松而得到致密铸件。

另外, 前者合金的机械性能对壁厚的敏感性大, 就是说壁厚不同, 强度差别很大, 而镁锌锆系合金铸件的各处机械性能大致相同, 比较均匀。所以日益广泛的用于制造要求高屈服强度和载荷大的另件, 如飞机的轮毂、轮缘、发动机匣、正流舱和电机壳体等。往镁锌锆系合金中加入稀土元素和钍可以得到第三类耐热类型的合金, 用这种合金可以制成耐热另件和高气密性零件。如发动机增压机匣, 压缩机匣, 扩散器壳体, 燃烧室等。

镁锌锆系合金牌号很多, 我们以ZM1合金为例加以叙述。

二、合金的化学成分:

ZM1合金的化学成分见表1

表1

牌 号	基 本 组 元 (%)				镁	杂 质 含 量 不 大 于 (%)				
	Zn	溶解Zr	总 锆 量	稀 土		Si	Fe	Ni	Cu	总和
ZM1	3.5~5.5	≥0.5	0.5~1.0	/	余量	0.01	0.01	0.01	0.03	0.3

合金中主要组元的作用是: 锌可以溶解在镁中形成固溶体, 锌在固溶体镁中的溶解度^[5]见表2。

锌和镁组成金属间化合物, 形成强化相

锌在固溶体镁中的溶解度 表2

温度 (℃)	335	300	200	20
溶解度 (%)	8.5	5.5	2.5	1.5

$\epsilon(\text{Mg}_2\text{Zn})$ 通过热处理进行强化,使强度提高。 ϵ 强化相和 ZM5 合金强化相相比小而分散,对合金进行弥散强化,它不仅强化晶粒边介,也强化固溶体基底,所以强化效果很好,可使屈服强度有很大的提高。所以 Zn 是高强度镁合金的有益添加剂,一般加入量在其他合金中不超过 9% 否则会降低强度。

Zn 在镁合金中,随着 Zn 量的提高,可以使氢在镁中的溶解度降低,合金容易出现气孔,但是在含锆的合金中,则不出现气孔,这是因为锆和氢作用,生成了氢化锆,它是不溶物质,且较重,在镁水中沉淀下去,所以锆起到了脱氢作用。

在合金冷却的过程中(见图 1) βZr 转变成 αZr , αZr 是密集六方晶格,它的点阵常数 $a = 3.23 \text{ \AA}$, $c = 5.14 \text{ \AA}$, 而 δ 固溶体和纯镁也是密集六方晶格 $a = 3.20 \text{ \AA}$, $c = 5.20 \text{ \AA}$, 所以它们晶格常数相近,因此 Zr 可以做为结晶核心,对合金进行细化。含 Zr 量的多少对合金结晶时晶粒度的大小及机械性能的高低都有重要的影响。

含 Zr 量对机械性能的影响: 试验表明含 Zn 量在 4.5~5.6% 之间经过时效热处理以后的试样所得试验数据如表 3 (砂型铸造后经过机械加工)

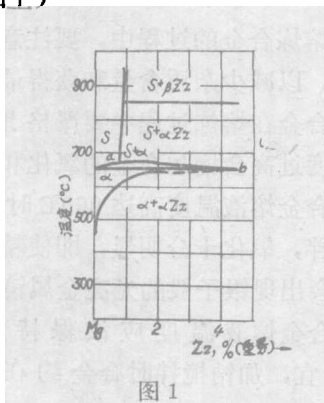


表 3

含锆量(%)	0.28	0.48	0.67	0.72	0.85
机械性能					
$\sigma_s, \text{kg/mm}^2$	22.3	23.0	23.6	24.0	26.9
δ_s (%)	6.7	4.1	4.2	4.0	6.7

由表 3 中可见,当含 Zr 量低于 0.3% 时,合金的抗拉强度较低,随着含 Zr 量的增加强度逐渐提高,当含 Zr 量增加到 0.6~0.7% 时强度较高,达到 24 kg/mm^2 左右,当含 Zr 量增加到 0.85% 时强度明显提高,延伸率也提高,所以含 Zr 量对机械性能有着显著的影响。

含 Zr 量对结晶时晶粒度大小的影响: 在熔炼时各炉条件基本相同的情况下,浇注温度 740°C 从铸造的砂型试样上切取金相试样,根据金相图片 a、b、c、d、e 可以算出,含 0.28% Zr 时晶粒度为 0.12mm, 含 0.48% Zr 时晶粒度为 0.1mm, 含 0.67% Zr 时晶粒度为 0.075mm, 含 0.72% Zr 时晶粒度为 0.055mm, 含 0.85% Zr 时晶粒度为 0.035mm。可见随着含 Zr 量的增加晶粒度变细,当含 Zr 量超过 0.8% 时会得到十分细小均匀的晶粒。而 ZM5 合金的晶粒度一般则为 0.1mm, 所以镁锌锆合金比 ZM5 合金晶粒细小而均匀。从下列金相图片上可以直接看出晶粒度的变化情况。

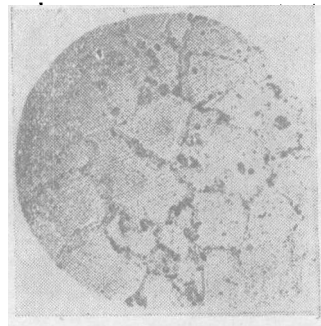


图 a. 含 0.28% Zr 的显微组织 (时效状态) $\times 100$

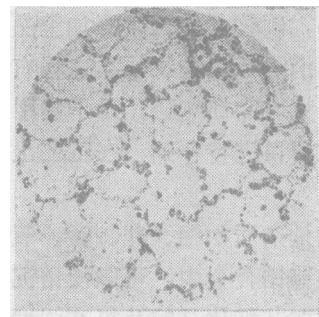
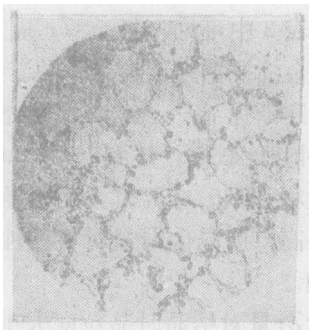
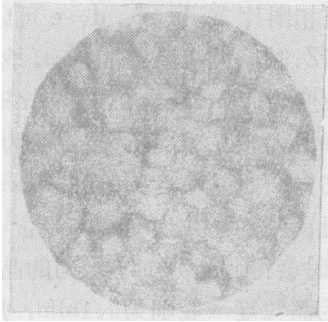


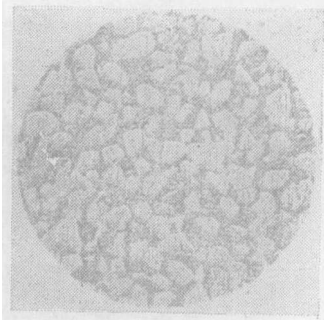
图 b. 含 0.48% Zr 的显微组织 (时效状态) $\times 100$



图c. 含0.67%Zr的显微组织(时效状态)
×100



图d. 含0.72%Zr的显微组织(铸态)
×100



图e. 含0.85%Zr的显微组织(铸态)
×100

加Zr可以降低结晶区间, 由于结晶区间的缩小, 改善了缩松, 再加上晶粒细化, 所以基本消除了树枝状结晶这样有利于补缩, 有利于克服晶间缩松, 对于集中缩孔, 可以通过冒口进行补缩, 在工艺上较容易解决。

微量杂质如铝、硅、锰、氧化镁及氢等进入镁锌锆合金中, 可以使锆沉淀出来, 明显地削弱其细化晶粒及提高强度作用, 而且有效含Zr量的降低, 必然使缩裂及显微缩孔

的倾向增加。另外Fe、Si、Ni、Cu等它们与锆可以生成化合物, 这个化合物不起结晶核心的作用, 而且它们的存在会降低机械性能和降低抗腐蚀性能。如Fe, 它在固溶体中不易溶解, 生成含Fe的第二相, 黑色、基本在晶介上, 显著的降低抗腐蚀性能, 极少量的铁也会大大降低镁合金的耐腐蚀性。如在0.5% NaCl 溶液中镁中含铁由0.003% 增加到0.026%时腐蚀速度提高到原来的五倍, 当铁含量增大至0.04%时腐蚀速度提高到10倍^[5], 因此铁在镁锌锆合金中规定为 $\leq 0.01\%$ 。在镁合金中Si与锆化合生成 Mg_2Si 是第二相, 它脆, 降低合金的机械性能, 同时也降低合金的抗腐蚀性能。合金中的Ni, 它与镁生成 Mg_2Ni , 强烈降低合金的抗腐蚀性能。合金中的Cu, 它与镁生成 Mg_2Cu , 它也降低合金的机械性能和抗腐蚀性能, 所以规定 $Cu \leq 0.03\%$ 。由此可见这些杂质在镁锌锆合金中是非常有害的杂质, 必须严加限制, 只有这样才能获得性能优良的合金。

三、镁锌锆合金的熔炼与浇注:

在熔炼合金的过程中, 要注意炉料的精心挑选, 以减少杂质含量和获得最佳的合金成分。合金在熔炼过程中要严格地控制温度, 温度过高会增加合金的氧化和吸气, 特别是在合金熔液温度高达 $900^{\circ}C$ 时, 若进行加Zr搅拌, 氧化十分明显, 即使精炼十分用心也不会出现银子般的光亮金属镜面, 所以含锆镁合金熔液温度应该保持在 $740^{\circ} \sim 840^{\circ}C$ 为宜, 加锆搅拌时合金约在 $800^{\circ}C$ 为宜。

为了减少熔剂夹渣, 一般将熔液提高温度, 拉长镇静时间, 使夹渣充分下沉, 约在20~25分钟即可浇注, 过长的时间也会引起合金成分的偏析。

根据铸件的壁厚, 形状复杂程度及大

小，合理的选择浇注温度是避免发生铸造缺陷获得优质铸件的重要环节。在试验中发现砂型铸造试棒，两端带有大的补缩冒口，浇注以后，合金在冷却过程中收缩，由于两端有冒口收缩受到很大的阻力，常常在试棒冒口连接的地方出现热裂，特别当低于720℃浇注的时候情况更为严重，几乎每组试棒每个都裂，后来把浇注温度提高，超过760℃情况显著好转，不再出现热裂现象。这说明浇注温度的高低对热裂的形成影响很大，当然这是受阻收缩的特殊形状，只有这样的形状才能定性地说问题。而一般形状的铸件不会产生上述现象，不出现热裂，温度对热裂的影响还看不出来。一般认为提高浇注温度会增加收缩，为什么反而不易出现热裂呢？我们认为在上述形状的情况下是受阻收缩，合金在凝固的过程中，刚刚形成的结晶骨架强度很低，收缩时一拉就出现裂纹，如果出现的裂纹不能充分补缩及时弥补，就产生了热裂。当提高了浇注温度时，增加了合金的流动性，增加了冒口的热量，提高补缩性能，出现的裂纹又被及时的填充，所以有效地改善了热裂现象。通过试验认识到合金成分在规定范围内波动，对热裂没有影响。

四、合金机械性能与壁厚的关系：

锆可以使晶粒细化，因此在镁锌锆合金中不论壁厚的地方和壁薄的地方同样都可以得到细晶粒，因此不仅提高了机械性能，而且有利于补缩，这样就不致形成严重的显微缩孔，导致机械性能的下降，这一点和ZM5

镁锌锆合金（时效处理）表4

铸件壁厚 (mm)	机械性能 σ_b kg/mm ²	δ %
15	27.2	6.7
25	26.4	6.1
40	24.5	5.8

合金相比具有突出的优点，从表4和表5的数据中可以得到充分说明。

ZM5合金 (T₄热处理) 表5

铸件壁厚 (mm)	机械性能 σ_b kg/mm ²	δ %
15	25.5	10.0
30	21.5	6.0
45	17.5	4.5

五、镁锌锆合金的热处理及机械性能：

1) 热处理：

这种合金一般只进行人工时效处理。因为在淬火温度虽然可以将含Zn的强化相溶入固溶体中，但是在淬火温度区域内却又可以使锆或锆的中间化合物迅速沉淀出来，反而对合金不利，总之淬火后强化效果不大，因此不采用淬火处理，这样不仅缩短了生产周期同时也免除了铸件淬火过程中可能产生的变形。通过实验认为人工时效采用180℃保持12小时为合适。这一规程不仅能使合金充分强化而且达到了稳定化处理的目的。在实验中我们将试件贴上应变片放在烤箱中进行时效，在时效中铸件组织发生变化，所以铸件内的应力也发生变化，应力的变化所产生应变的变化，可以从应变仪上读出。这样得到时间和微应变间的关系曲线，如图2所示。可以看到开始阶段随着时间的变化，微应变也有较大的变化，曲线斜率较大，但是到12小时以后曲线变平，微应变变化很小，这说明时效已经充分，组织变化基本结束，合金进入稳定阶段，因此认为时效采用12小时是合适的。

合金的金相组织为 δ 固溶体和强化相Mg₂Zn，强化相分布在固溶体基体和晶粒边

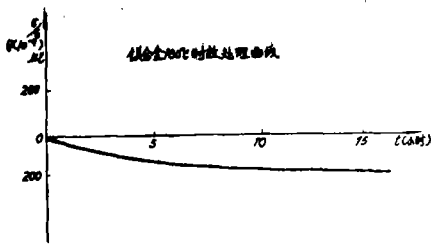


图 2

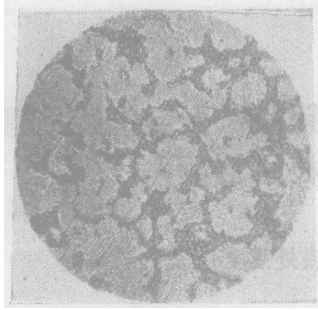


图3a. 铸态显微组织×100

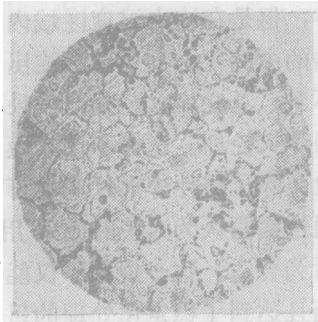


图3b. 时效状态显微组织×100

介上，铸在晶粒内。如图 3 所示：

2) 镁锌镧合金的机械性能：

以H14炉次为例，将数据列于表 6。

表 6

机械性能 状态	σ_b , kg/mm ²	$\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	δ_5 , %	HBkg/mm ²
铸 态	22.2	/	5.2	64
时效处理	24.0	18.0	5.0	69

从表 6 中以及其他很多炉次的试验结果都表明，合金的铸态机械性能比ZM5合金的

铸态（抗拉强度为 16kg/mm²）机械性能高很多。镁锌镧合金通过时效热处理以后不但机械性能又有提高，而且保证了尺寸稳定性，另件在使用过程中几何尺寸不再发生变化。

六、结束语

不含稀土的镁锌镧合金它具有令人满意的铸造性能，优良的切削加工性能，但难于焊接。它可以用来制造要求屈服极限高的铸件以及形状复杂的大型铸件当要求具有均匀的机械性能时可以采用这种合金。例如要求轻、载荷大、而刚度好的光学仪器另件以及机械、航空等方面所需用的各种另件。镁锌镧合金中加入稀土元素后还可以制成耐热铸件以及要求气密性很高的铸件。

参 考 文 献

- [1] 苏联有色金属及其合金手册
Г. И. 包哥金——阿列克赛夫主编 1963年
- [2] 镁合金数据手册
国外航空编辑部1973年 6 月
- [3] 有色金属铸造原理
陶令恒，荣科、孙凯南、肖柯则编译 1960年
- [4] 航空材料手册
航空材料手册编写组1972年
- [5] Справочник литейщика Н. Н. рывцов 1957年
- [6] Fortschritte in der Technologie Magnesiumgußlegierungen Emley, E.F. «giesserei» 47(1960) Nr23 und Nr24
- [7] Technologie der hochfesten Magnesiumgußlegierungen Honsel, Hans-Friedrich, Zimmermann Paul «gies-serei» 50 (1963) Nr25