

Ca对铸态Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金组织及力学性能的影响

王 丞¹ 边丽萍^{1,2} 魏军祥¹ 胡永茂¹

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 先进镁基材料山西省重点实验室, 太原 030024)

摘 要 考察了微量Zr、Sc、Ca元素添加对铸态Mg-5Li-1Al合金组织和力学性能的影响。结果表明,Mg-5Li-1Al单相固溶体合金中添加微量Zr、Sc可诱发AlLi纳米颗粒非均匀析出。不同Ca含量添加(0.25%, 0.5%, 质量分数, 下同)进一步显著影响AlLi颗粒的析出。添加Ca可进一步细化 α -Mg晶粒,生成(Mg, Al)₂Ca颗粒相,0.25%的Ca添加可促进AlLi大量回溶形成均匀溶质团簇,提高合金强度和塑性;0.5%的Ca添加则在晶粒内形成了高密度与 α -Mg基体晶粒有取向关系、平行排列的针状AlLi纳米连续析出相,在变形过程中易引起共面滑移,造成伸长率和抗拉强度下降。当添加0.25%的Ca时,合金力学性能最佳,屈服强度、抗拉强度和伸长率分别达到99.2 MPa, 210.4 MPa和21%。

关键词 Mg-Li合金;微合金化;晶粒细化;析出相;力学性能

中图分类号 TG146.22;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240134

Effects of Ca on Microstructure and Mechanical Properties of As-cast Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc Alloy

WANG Cheng¹, BIAN Liping^{1,2}, WEI Junxiang¹, HU Yongmao¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2. Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials, Taiyuan 030024)

Abstract: The effects of trace Zr, Sc and Ca alloying elements on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5Li-1Al alloy were investigated. The results reveal that the addition of trace Zr and Sc to Mg-5Li-1Al single-phase solid solution alloy can induce the inhomogeneous precipitation of AlLi nanoparticles. Different Ca additions (0.25%, 0.5%, mass fraction) further significantly affect the precipitation of AlLi particles. Ca addition can further refine α -Mg grains and generate (Mg, Al)₂Ca particle phase, and 0.25%Ca addition can promote the redissolution of AlLi to form uniform solute clusters, resulting in the improvement in strength and ductility of the alloy. With the addition of 0.5%Ca, high density of parallel needle-like nano AlLi continuous precipitates with an orientation relationship with α -Mg matrix grains are observed in the grains, which are prone to coplanar slip during deformation, resulting in the reduction of ductility and tensile strength. The alloy containing 0.25%Ca presents the optimal mechanical properties, where the yield strength, tensile strength and elongation is 99.2 MPa, 210.4 MPa and of 21%, respectively.

Key Words: Mg-Li Alloys, Microalloying, Grain Refinement, Precipitate, Mechanical Properties

Mg-Li合金作为新一代超轻镁合金,相比于常规镁合金具有低密度(1.35~1.65 g/cm³)、高比强度和比刚度、阻尼减震和电磁屏蔽性能优异等特性,在航空航天、轨道交通及消费电子产品等领域有广阔的应用前景^[1-3]。但Mg-Li合金绝对强度低、耐热性和抗腐蚀性

差,限制了其广泛应用^[3-4]。合金化是改善Mg-Li合金力学性能最有效的手段。Al、Zn、Ca、Zr以及稀土元素是Mg-Li合金中常用的合金化元素。Al在Mg中固溶度为12.5%,且随温度降低固溶度变化明显,对镁合金可起到显著的固溶强化和时效强化作用。Mg-Li-Al系

收稿日期:2024-04-01;修订日期:2024-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52175355);山西省重点研发计划资助项目(201903D121087);中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZJSX2022A017)

第一作者简介:王丞,男,1999年出生,硕士研究生,E-mail: cheng213099@163.com

通信作者:边丽萍,女,1977年出生,教授,E-mail: bianliping_724@126.com

引用格式:王丞,边丽萍,魏军祥,等. Ca对铸态Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(6): 822-826.

WANG C, BIAN L P, WEI J X, et al. Effects of Ca on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(6): 822-826.

合金中主要存在 MgLi_2Al 、 AlLi 第二相颗粒^[5-6], 亚稳相 $\text{MgLi}_2\text{Al} \rightarrow \text{AlLi}$ 平衡相是造成 Mg-Li 合金组织性能不稳定、耐热性差的主要原因。Ca 对 Mg-Li 合金可起到晶粒细化和第二相颗粒强化的作用。CHANDRAN R 等^[7]在 $\text{Mg}-x\text{Li}-3\text{Al}$ ($x=5, 9, 14$, 质量分数, %, 下同) 合金中加入 1%、2% 的 Ca, 形成了大量球形 Al_2Ca 颗粒, 并对 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Li}$ 、 $\beta\text{-Li}$ 3 种基体都具有显著的晶粒细化作用^[7]。Ca 在 Mg-Li 合金中形成的金属间化合物包括 Mg_2Ca ^[8-9]、 Al_2Ca 和 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ ^[10-11] 等, 其对 Mg-Li 合金可起到一定的弥散强化作用。Zr 是不含 Al 的镁合金中常用的晶粒细化剂, 在 Mg-Li 合金中可通过异质形核细化晶粒, 减缓其他合金元素扩散速率, 阻止晶粒长大^[12]。Sc 在 Mg-Li 合金中能够形成 MgSc 第二相颗粒, 可细化晶粒、提高强度^[13], 但显著降低合金的时效软化温度^[14]。

本研究在 HCP 结构 $\alpha\text{-Mg}$ 单相 Mg-5Li-1Al 合金中添加微量 Zr、Sc 元素, 首次在 Mg-Li 合金中发现具有核壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 颗粒的存在, 并在 Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc 合金中诱发了大量 AlLi 析出相, 通过添加不同含量 Ca, 进一步调控析出相的数量、大小与分布, 以改善 $\alpha\text{-Mg}$ 基 Mg-Li 合金的组织与力学性能, 旨在为相关研究提供参考。

1 试验方法

以纯 Mg (≥ 99.9 , 质量分数, 下同)、纯 Al (≥ 99.9)、纯 Li (≥ 99.9)、Mg-10Al-27Ca、Mg-30Zr、Al-2Sc 中间合金为原料, 在氩气保护下采用普通重力铸造制备 Mg-5Li-1Al- $x\text{Ca}$ -0.25Zr-0.01Sc ($x=0, 0.25, 0.5$, 质量分数, %, 下同) 合金; 熔炼过程添加 0.002% 的 Be (Al-5Be) 以在熔体表面形成致密的保护膜、提高熔体的气密性, 其在扒渣过程会被清除^[15]。将 Mg 块放入铁坩锅中并倒入覆盖剂 (LiCl、LiF 质量比为 3:1), 加热合金到 720 °C 后保温 30 min。随后, 将中间合金以及纯 Al 加入到镁熔体中保温 20 min。最后加入 Li, 待其熔化后, 将熔体表面的渣除去, 浇注到铜模具中形成 $\phi 30 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的铸棒。采用光学显微镜 (OM, Leica DM2500)、扫描电镜 (SEM, TSCAN Mira3 LMH) 及配置的牛津能谱仪 (EDS) 对合金进行组织观察及物相鉴定, 晶粒尺寸采用 Image Pro 软件测得。金相试样采用体积分数为 15% 的硝酸酒精溶液腐蚀 5 s。将铸态 Mg-5Li-1Al-0.5Ca-0.25Zr-0.01Sc 合金试样在体积分数为 5% 的高氯酸酒精溶液中双喷电解后采用透射电镜 (TEM, JEOL 2100F) 进行微观组织观察。拉伸试样总长为 43 mm, 标距段为 15 mm, 标距段宽为 3.5 mm, 厚

度为 2 mm 采用 Instron 5969 万能试验机以 0.5 mm/min 初始速率进行室温拉伸性能测试。

2 试验结果与讨论

2.1 微观组织

图 1 为铸态 Mg-5Li-1Al- $x\text{Ca}$ -0.25Zr-0.01Sc 合金的金相组织。从图 1a 和图 1b 可以看出, Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc 合金基体为 $\alpha\text{-Mg}$ 枝晶, 晶粒尺寸约为 94 μm ; 晶界或晶内存在大量的颗粒团聚体, 见图 1b 箭头处, 团聚体中心为白色核壳状颗粒、外围为纤维或颗粒状的 AlLi 非连续析出相组成的共晶团簇; 晶内析出与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体呈一定取向关系的平行分布的短针状 AlLi 连续析出相 (见图 1a 白色箭头处)。从图 1c 和图 1d 可以看出, Mg-5Li-1Al-0.25Ca-0.25Zr-0.01Sc 合金基体中形成了大量弥散分布的球形核壳结构颗粒和少量球形或长条状颗粒相, 大部分 AlLi 颗粒回溶, $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒显著细化到约为 80 μm 。从图 1e 和图 1f 可以看出, Mg-5Li-1Al-0.5Ca-0.25Zr-0.01Sc 合金中的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体晶粒中形成了高密度平行排列的针状 AlLi 连续析出相 (见图 1c 白色箭头) 以及少量核壳结构球形颗粒, $\alpha\text{-Mg}$ 平均晶粒尺寸降低到约为 75 μm 。

图 2 为 Mg-5Li-1Al- $x\text{Ca}$ -0.25Zr-0.01Sc 合金的 SEM 图及 EDS 分析。表 1 为 3 种合金中各种相的 EDS

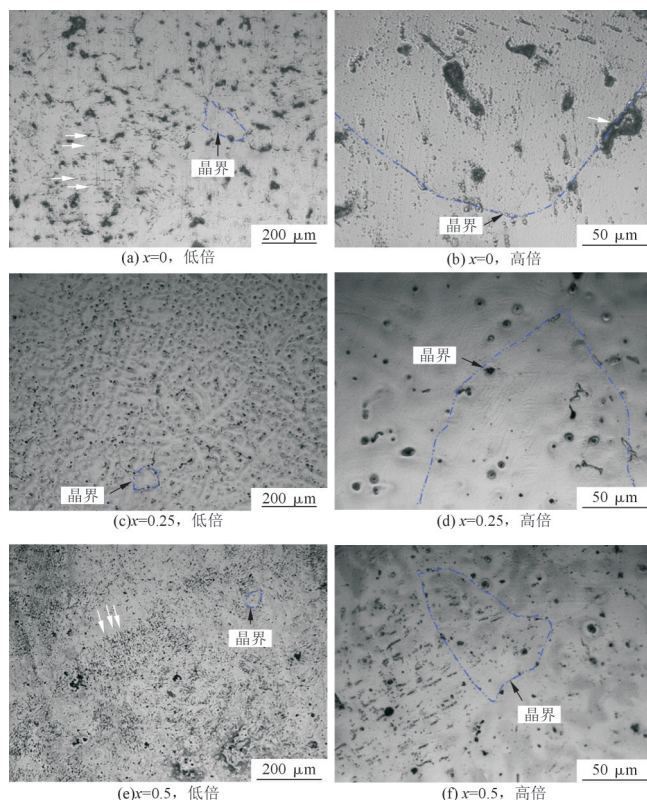


图 1 Mg-5Li-1Al- $x\text{Ca}$ -0.25Zr-0.01Sc 合金的 OM 图

Fig.1 OM images of Mg-5Li-1Al- $x\text{Ca}$ -0.25Zr-0.01Sc alloys

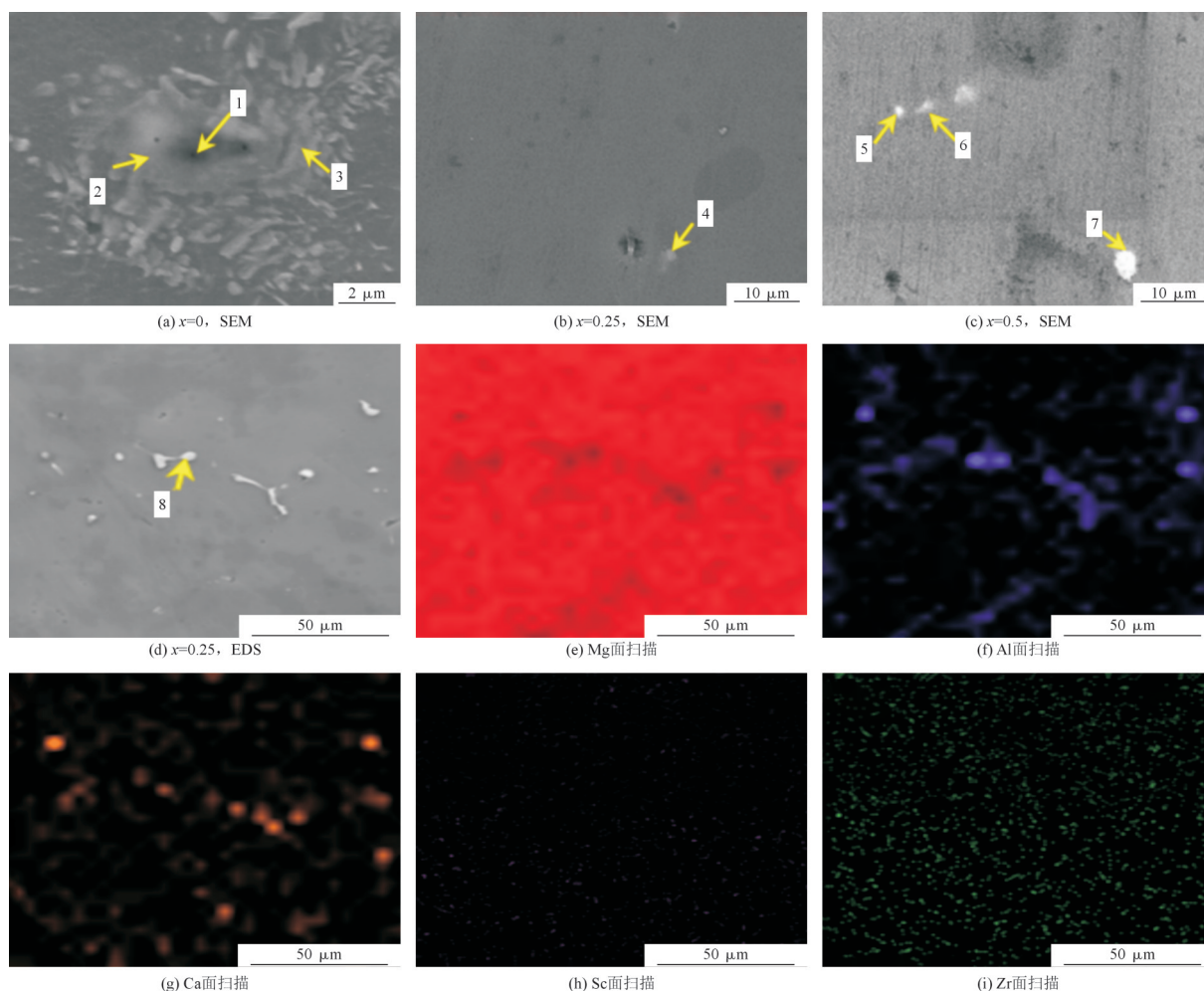


图2 3种合金的SEM图及EDS分析

Fig.2 SEM images and EDS analysis of different alloys

表1 3种合金的EDS分析

Tab.1 EDS analysis of pionts in different alloys %

点	x_B			
	Al	Cu	Sc	Mg
1	6.1	0	0.4	93.5
2	10.6	0	0	89.4
3	9.7	0	0	90.3
4	27.9	9.7	0	62.4
5	21.4	2.5	0	76.1
6	12.3	3.1	0	84.6
7	31.4	8.2	0	60.4
8	22.1	5.1	0	72.8

分析结果。从图2a可以看出,颗粒团聚体由内部的核壳颗粒及外围的AlLi颗粒团簇组成。核壳颗粒尺寸约为4 μm,呈不规则椭圆形。EDS点扫分析结果表明,核壳核心处(点1)成分为 $Mg_{93.5}Al_{6.1}Sc_{0.4}$,外壳处成分(点2)为 $Mg_{89.4}Al_{10.6}$,核壳周围颗粒(点3)成分为 $Mg_{90.3}Al_{9.7}$,Li由于原子序数小,EDS无法检测到。结合有关研究,这种核壳状晕圈结构在Al-Li合金中较为常见,其核心

为极为细小的 Al_3Sc 纳米颗粒^[16]。由于 $Al_3Sc/AlLi$ 界面结合能小、 Al_3Sc 易作为AlLi颗粒的形核衬底,促进AlLi颗粒在 Al_3Sc 颗粒表面析出,形成以 $Al_3(Sc,Zr)$ 为核心、AlLi为外壳的核壳结构。同时,由于Zr可溶解入 Al_3Sc 、Sc能溶解入 Al_3Zr ,Sc、Zr同时添加易形成 $Al_3(Sc,Zr)$,Li也可溶解于 $Al_3(Sc,Zr)$ 形成 $Al_3(LiScZr)$ 等成分复杂的颗粒。因此,在核壳结构颗粒周围,也易形成AlLi颗粒团簇。本研究中首次在Mg-Li合金发现同类型 $Al_3Sc/AlLi$ 核壳结构,其形核机理和作用效果类似于Al-Li合金。添加0.25%的Ca后合金中形成的大量球形或长条状第二相颗粒主要为 $(Mg,Al)_2Ca$ 相以及少量AlLi相, $(Mg,Al)_2Ca$ 颗粒尺寸约为1.8 μm。从图2c和表1可以看出,当Ca含量为0.5%时,合金中形成的大量离散的多边形颗粒(点6,7)或细小的颗粒团聚体(点8)均为 $(Mg,Al)_2Ca$ 相。图3为Mg-5Li-1Al-0.5Ca-0.25Zr-0.01Sc合金的TEM图及相应的选区衍射谱(SAED)。结果表明,长条状相为体心立方结构的AlLi相,直径约为0.53 μm;同时,AlLi相与 α -Mg基体存在非常严格的取向关系: $\langle 100 \rangle // \langle 202 \bar{1} \rangle$,

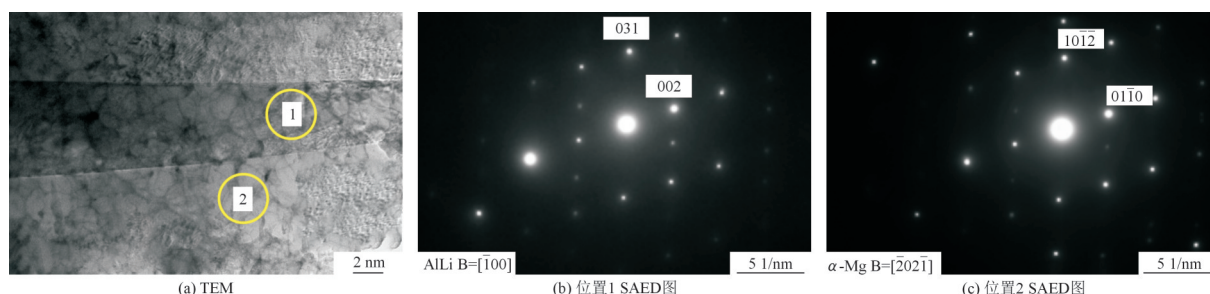


图3 Mg-5Li-1Al-0.5Ca-0.25Zr-0.01Sc合金的TEM图像及对应的SAED谱

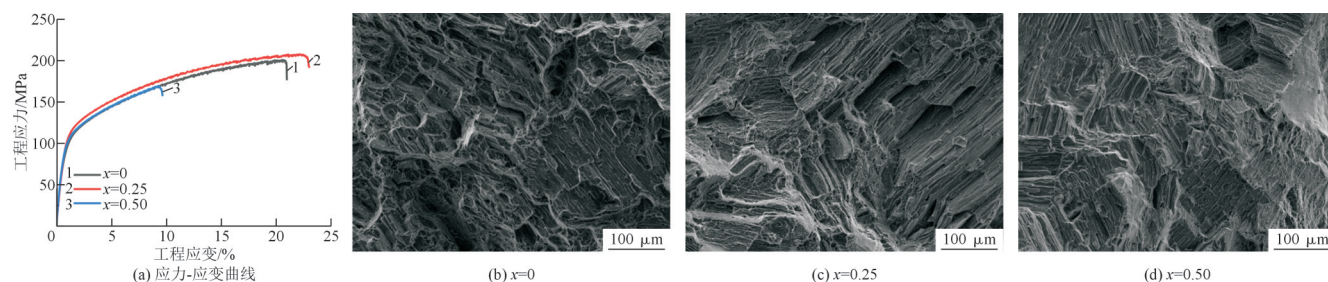
Fig.3 TEM image and SAED pattern of Mg-5Li-1Al-0.5Ca-0.25Zr-0.01Sc alloy

(002)//(01 $\bar{1}$ 0)。Mg-5Li-1Al合金在多个研究中报道为 α -Mg单相组织,Al、Li固溶于其中,未发现大量AlLi析出相析出^[17-18]。因此,本研究中微量Zr、Sc添加降低了Mg-5Li-1Al合金中Al、Li在 α -Mg中的固溶度,通过Al₃(Sc,Zr)衬底形核作用促进了Mg-Li-Al系合金中AlLi颗粒的大量析出;而少量Ca的加入,除对 α -Mg基体有晶粒细化作用外,还能起形成(Mg,Al)₂Ca弥散颗粒、促进AlLi相大量析出及均匀分散的作用。

2.2 力学性能

图4为Mg-5Li-1Al- x Ca-0.25Zr-0.01Sc合金的室温拉伸曲线及断口形貌。从图4a可以看出,未添加Ca时,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为89.6 MPa、200.5 MPa和19%。当Ca含量为0.25%时,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为99.2 MPa、210.4 MPa和21%。当Ca含量为0.5%时,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为91.7 MPa、170.2 MPa和8.0%。这表明,Ca通过细化晶粒、促进Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金中AlLi析出及形成(Mg,Al)₂Ca颗粒相,可进一步提高Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金的力学性能。添加0.25%的Ca后,合金的强度塑性最

高。添加0.5%的Ca时则由于 α -Mg晶粒内形成高密度与 α -Mg有取向关系的平行排列的纳米AlLi析出相,合金在室温拉伸过程中位错可能切过AlLi颗粒,构成类似于Al-Li合金中Al₃Li析出相的共面滑移^[19-20],导致该合金中 α -Mg晶粒更易发生解理断裂,显著降低了AlLi颗粒对位错运动的阻碍作用,导致塑性、抗拉强度急剧下降。此外,3种合金的拉伸曲线均呈现锯齿形流变特征,即Portevin-Le Chatelier(PLC)效应。这种现象在其他Mg-Li合金中也被观察到^[21]。其原因主要为合金基体中存在的溶质原子偏聚于运动位错,对运动位错造成钉扎阻碍,继续运动需提高应力,位错运动脱离溶质钉扎则应力降低,在拉伸过程中溶质原子对位错的反复钉扎与脱钉,构成了拉伸曲线锯齿形流变特征。从图4b~图4d可以看出,3种合金断口都有明显的滑移分离导致的规则平行的滑移带,为典型的韧性断裂特征^[22]。未加Ca时合金由于晶内连续析出的AlLi相少、分布较为离散以及大量粗大颗粒团聚体的形成,断口表面含有大量韧窝,但合金塑性略低于添加0.25%Ca的合金,而含Ca合金则因大量溶质团簇和AlLi颗粒在 α -Mg晶内的连续析出,晶内平行滑移更为显著。

图4 Mg-5Li-1Al- x Ca-0.25Zr-0.01Sc合金的拉伸应力-应变曲线及断口形貌($x=0, 0.25, 0.50, \%$, 质量分数)Fig.4 Stress-strain curves and fracture morphologies of Mg-5Li-1Al- x Ca-0.25Zr-0.01Sc alloys

3 结论

(1)铸态Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金中微量Zr/Sc的存在使 α -Mg基体中诱发了大量的AlLi不连续析出共晶团簇和晶内连续析出离散颗粒。

(2)0.25%的Ca添加细化了 α -Mg晶粒、抑制AlLi晶界不连续析出,在基体中形成大量溶质团簇和核壳结构[Al₃(Sc,Zr)为核心、AlLi为外壳]球形颗粒以及多边形(Mg,Al)₂Ca小颗粒。0.5%的Ca添加进一步细化了合金基体晶粒,同时诱发了高密度与 α -Mg基体晶

粒有 $\langle 100 \rangle // \langle 202\bar{1} \rangle$, $(002) // (01\bar{1}0)$ 取向关系的平行规则排列的针状AlLi析出相析出以及大量细小 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 颗粒。

(3) Mg-5Li-1Al-0.25Zr-0.01Sc合金中添加0.25%的Ca可进一步提高其强度和塑性,屈服强度、抗拉强度及伸长率分别为99.2 MPa、210.4 MPa和21%,较未加Ca合金分别提高了10.7%、4.9%和10.5%,力学性能理想。

参 考 文 献

- [1] TANG S, XIN T Z, LUO T, et al. Grain boundary decohesion in body-centered cubic Mg-Li-Al alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902:163-173.
- [2] TANG S, XIN T Z, XU W Q, et al. The composition-dependent oxidation film formation in Mg-Li-Al alloys [J]. Corrosion Science, 2021, 187:109-120.
- [3] LI H Y, SHAO C W, ROJAS D F, et al. Micro-hardness and strain-rate-dependent compressive response of an ultra-light-weight Mg-Li-Al alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 890: 161-173.
- [4] ZHU Y X, CHEN G Q, ZHOU Y F, et al. Achieving synergistic strength-ductility-corrosion optimization in Mg-Li-Al-Zn alloy via cross-pass friction stir processing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 959:170-181.
- [5] YANG Y, MENG A, CHEN X, et al. Tribo-induced surface deformation mechanisms govern friction and wear in ultra-light HCP and duplex Mg-Li alloys [J]. Wear, 2022, 510:204-217.
- [6] KIM Y H, KIM J H, YONG H S. Microstructure and mechanical properties of Mg-xLi-3Al-1Sn-0.4Mn alloys ($x=5, 8$ and $11, \%$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 15-20.
- [7] CHANDRAN R, SAKAI T, KAMADO S, et al. Semi-solid forming of Mg-Li-Al-Ca light metal alloys [J]. Keikinzoku, 1998, 48 (1): 13-18.
- [8] SONG G S, KRAL M V. Characterization of cast Mg-Li-Ca alloys [J]. Materials Characterization, 2005, 54(4-5): 279-286.
- [9] ZHOU Y Y, BIAN L P, CHEN G, et al. Influence of Ca addition on microstructural evolution and mechanical properties of near-eutectic Mg-Li alloys by copper-mold suction casting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 85-91.
- [10] QIAO D, DONG S, CHEN C, et al. Investigation on microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Li-Al-Ca alloy after a series of heat treatments [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 1162-1176.
- [11] WANG T, WU R Z, ZHANG M L, et al. Effects of calcium on the microstructures and tensile properties of Mg-5Li-3Al alloys [J]. Materials Science & Engineering, 2011, A528(18): 5678-5684.
- [12] 张密林. 镁锂超轻合金 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [13] CHIANG C, LEE S, CHU C. Rolling route for refining grains of super light Mg-Li alloys containing Sc and Be [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1374-1379.
- [14] SHA G Y, SUN X G, LIU T, et al. Effects of Sc addition and

annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of the as-rolled Mg-3Li alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(8): 753-758.

- [15] 万凌云. 铝锂中间合金 [J]. 新疆有色金属, 2015(2): 54-55.
- [16] XUE C P, WANG S, ZHANG Y X, et al. Uncovering the kinetics of Li-rich clusters and monodisperse core-shell $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ structures in Al-Li-Cu alloys [J]. Materials Science & Engineering, 2023, A 881:145-153.
- [17] LI R H, CHEN Z J, JIANG B, et al. Microstructure and mechanical property development in a hot-rolled and annealed Mg-5Li-1Al alloy sheet [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47 (12): 3640-3644.
- [18] WU H J, WANG T Z, WU R Z, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-5Li-1Al sheets processed by cross accumulative roll bonding [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 46: 139-146.
- [19] MAO Z, CHEN W, SEIDMAN D N, et al. First-principles study of the nucleation and stability of ordered precipitates in ternary Al-Sc-Li alloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59(8): 3012-3023.
- [20] MAO Z, SEIDMAN D N, WOLVERTON C M. The effect of vibrational entropy on the solubility and stability of ordered Al_3Li phases in Al-Li alloys [J]. American Institute of Physics, 2013(4): 042103.
- [21] LI C Q, HE Y B, HUANG H P. Effect of lithium content on the mechanical and corrosion behaviors of HCP binary Mg-Li alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(2): 569-580.
- [22] 张栋, 钟培道, 陶春虎, 等. 失效分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.

(编辑: 张正贺)

2025年数智化铸造与增材制造 专题征稿

专题学术主编: 华中科技大学 计效园 教授

征稿范围:

1. 基于人工智能、机器学习算法的产品设计、模型优化技术。
2. 构建数智化铸造与增材制造数据管理系统、基于大数据分析、模拟仿真技术,对增材制造工艺参数(如激光功率、扫描速度等)进行精准优化。
3. 新型智能化铸造与增材制造设备的研发、利用传感器、机器视觉等技术实现质量监控与检测、构建基于数据驱动的质量预测模型。
4. 针对数智化铸造与增材制造的新型材料研发。
5. 数智化铸造与增材制造在航空航天、医疗、汽车等领域的应用案例。

专题文章收录满之后将享有优先发表机会,欢迎踊跃投稿。

投稿网址: www.special-cast.com

收稿截止日期: 2025年9月