

Mg-Al-Ga 合金的相变储热性能研究

文红艳¹ 叶沛沂¹ 董旭² 徐连友¹ 范晓明¹
(1.武汉理工大学材料科学与工程学院; 2.黄冈师范学院)

摘要 试验制备了 Mg-19Al-24Ga、Mg-15Al-25Ga 和 Mg-15Al-31Ga 3 种三元合金,研究了其物相组成、显微组织和储热性能。结果表明,3 种合金相组成均为 Mg_5Ga_2 、 $Al_{12}Mg_{17}$ 和 α -Mg,具有较高的相变潜热,且相变温度均处于中温储热温度范围(90~400 ℃),其中 Mg-19Al-24Ga 合金具有最低的相变温度和最高的相变潜热,分别为 373.67 ℃和 172.70 J·g⁻¹,是较好的中温相变储热材料。

关键词 Mg-Al-Ga 合金;相变材料;热储能;微观组织

中图分类号 TG132.3;TG146.22

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Phase Transition Heat Storage Properties of Mg-Al-Ga Alloy

Wen Hongyan¹, Ye Peiyi¹, Dong Xu², Xu Lianyou¹, Fan Xiaoming¹
(1.School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology;
2.Huanggang Normal University)

Abstract: Three ternary alloys, Mg-19Al-24Ga, Mg-15Al-25Ga and Mg-15Al-31Ga, were designed and prepared experimentally, and their phase composition, microstructure and heat storage properties were investigated. The results show that the all alloys consist of Mg_5Ga_2 , $Al_{12}Mg_{17}$ and α -Mg phases, and have high latent heat of phase transition, of which the temperature are in the range of middle temperature thermal energy storage (90~400 ℃). The Mg-19Al-24Ga alloy has the lowest phase transition temperature and the highest latent heat, which are 373.67 ℃ and 172.70 J·g⁻¹, respectively. Therefore, Mg-19Al-24Ga alloy can be a good phase transition material for middle temperature heat storage.

Key Words: Mg-Al-Ga Alloy, Phase Transition Materials, Thermal Energy Storage, Microstructure

不可再生能源的高速消耗及其导致的环境污染问题早已不容忽视,由此太阳能、风能等可再生清洁能源越来越受到青睐^[1]。但是,太阳能随着季节、气候、时间起伏变化,而电网无法储存电能,电力的生产与需求需及时匹配,制约了太阳能的发展^[2]。热储能(TES)系统通过吸热、放热效应完成对热量的储存与释放,对于解决太阳能和电能的供需不匹配以及余热的回收利用等具有积极意义^[3,4]。而相变储热材料(PCM)是 TES 系统的关键组成部分之一,研究不同工作温度的 PCM 对于满足 TES 系统的不同应用环境的需求具有重要意义。

多年来,研究者对 Fe 基^[5]、Cu 基^[6]、Al 基^[7,8]、Mg 基^[9~12]等储热合金均有涉及,相较而言,对 Al 基储热合金的研究较多,同时,铝合金高温熔体对钢质容器所产生的腐蚀作用极大阻碍了该类储热材料的发展。Mg

基合金因与铁基容器材料具有良好的相容性,作为相变储热材料受到关注。但是,目前的 Mg 基合金相变储热温度大都在 400 ℃以上,系高温相变储热材料,在一定程度上限制了金属基相变储热材料的应用范围。

金属 Ga 的熔点低,仅为 29 ℃,且热稳定性好,加入 Mg 合金中能有效降低其熔点,从而降低储热材料的工作温度,再加入 Al 形成三元合金则可进一步降低熔点,且 Al 有利于提升材料的熔化潜热。若以 Mg 作为基体,加入金属 Al 和 Ga 合金化,可能制备出相变潜热较高且相变温度较低的、适用于中温储热(90~400 ℃)的金属基储热材料,从而拓宽金属基相变储热材料的应用范围,而此种储热合金尚未见相关研究报道。因此,本课题设计制备了 3 种 Mg-Al-Ga 三元合金,研究了其作为 TES 相变材料的微观组织和热物理性能,以期 Mg 基相变储热材料的应用提供参考。

收稿日期:2021-06-18;修改稿收到日期:2021-08-13

第一作者简介:文红艳,女,1971 年出生,实验师,武汉(430070),E-mail:wenhongyan@whut.edu.cn

通信作者:董旭,男,1982 年出生,讲师,湖北黄冈(438000),E-mail:dongyimo7508108@yeah.net

引用格式:文红艳,叶沛沂,董旭,等. Mg-Al-Ga 合金的相变储热性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):36-39.

WEN H Y, YE P Y, DONG X, et al. Phase transition heat storage properties of Mg-Al-Ga alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):36-39.

1 试验材料与方法

1.1 试样制备

试验原材料(质量分数)为纯镁(99.98%)、纯铝(99.8%)及 4N 级纯镓(99.99%),在氩气保护下置于石墨坩埚中,使用井式电阻炉完成熔炼,制得 3 种不同成分的合金试样,其成分见表 1。熔炼温度为 700 ℃,为了方便除渣以及减少镁在熔炼过程中的氧化,选择加入 RJ-2 精炼剂以及覆盖剂,其成分见表 2。使用金属型浇注试样,模具尺寸为 $\phi 30\text{ mm}\times 100\text{ mm}$,浇注前预热到

表 1 合金试样的化学成分

试样编号	合金	w _B			%
		Mg	Al	Ga	
1	Mg-19Al-24Ga	57	19	24	
2	Mg-15Al-25Ga	60	15	25	
3	Mg-15Al-31Ga	54	15	31	

表 2 RJ-2 精炼剂和覆盖剂的成分

熔剂	w _B						%
	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	CaF ₂	BaCl ₂	
RJ-2 精炼剂	43~55	20~30	20~30	3~5	10~15	3~5	
覆盖剂	65~74	10~20	15	3~5	4~7	—	

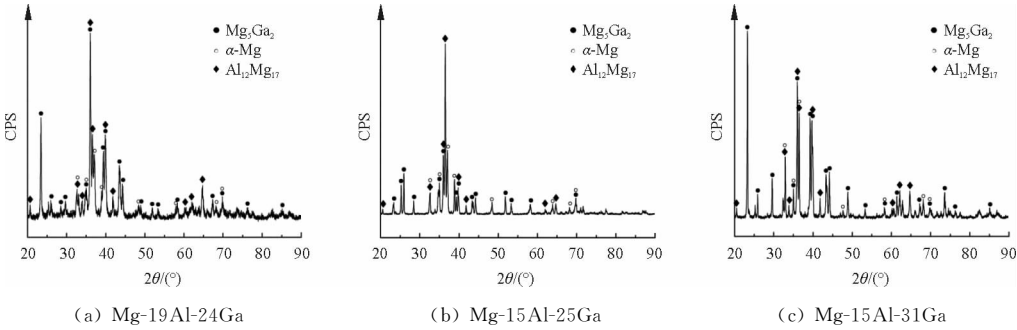


图 1 3 种 Mg-Al-Ga 合金试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of three kinds of Mg-Al-Ga alloy samples

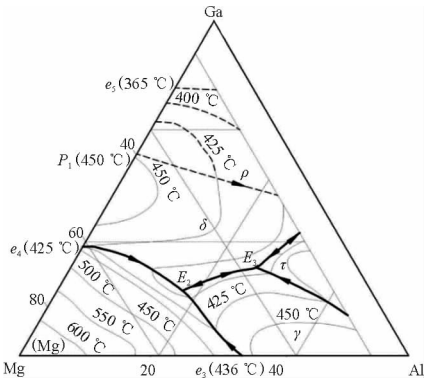


图 2 Mg-Al-Ga 三元合金相图

(等分数列为摩尔分数,非等分数列为质量分数)

Fig.2 Phase diagram of Mg-Al-Ga ternary alloy

2.2 显微组织分析

图 3~图 5 分别为 1~3 号 Mg-Al-Ga 合金试样的

200 ℃。将试样沿中轴切开展取样,用于显微组织研究的试样使用 4% 的硝酸酒精进行腐蚀。

1.2 试样分析

采用 X 射线衍射法(XRD,D8 Advance,BRUKER AXS)以及带有能谱仪(EDS,NCAX-ACT,JEOL)的电子探针显微分析设备(EPMA,JXA-8230,JEOL)分析试样的显微结构和相组成。相变温度、相变潜热采用差示扫描量热仪(DSC,DSC8500,PE),升温范围为室温到 500 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

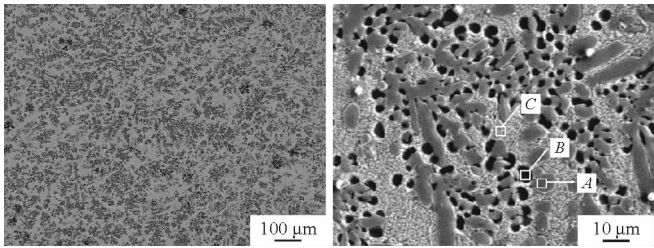
2 试验结果与讨论

2.1 物相分析

制备的 Mg-19Al-24Ga、Mg-15Al-25Ga 和 Mg-15Al-31Ga 合金的 XRD 图谱见图 1。可见 3 种合金的相组成均为 Mg₅Ga₂、Al₁₂Mg₁₇ 和 α-Mg,只是各相比例不同,故特征峰的强度也有所差异,这与 Mg-Al-Ga 三元相图分析结果一致(见图 2)。由图 2 可知,3 种合金在温度下降时,液相消失点均为 E₂。当温度下降到 E₂ 后继续下降时,发生共晶反应: $L \rightarrow \text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 。

EPMA 显微照片。表 3 为通过 EDS 能谱分析得到的有代表性区域的成分。从图 3a 看出,其显微组织由 3 部分组成,分别为深灰色的枝晶,黑色枝晶和枝晶间组织。黑色枝晶与深灰色枝晶含量较高,总量达到约 60%。深灰色枝晶较完整,黑色枝晶只存在少量枝晶状物质,大部分以点状分布且只分布在深灰色枝晶存在的区域,两种枝晶分布均匀,交错纠缠,推测其应同时生成,疑似棒状共晶组织。根据区域 A、B 和 C 的化学成分并结合图 1 中的 XRD 图谱分析结果可知,深灰色枝晶组织应为 Al₁₂Mg₁₇相,黑色小枝晶为 α-Mg 相,而枝晶间组织为 Mg₅Ga₂+Al₁₂Mg₁₇+α-Mg 共晶组织。

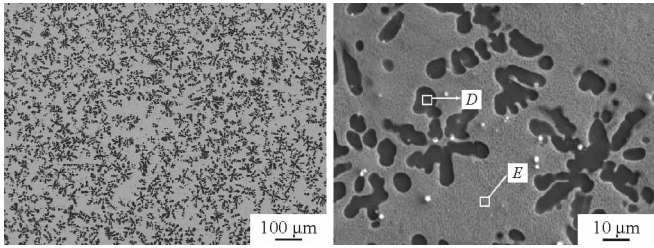
由图 4a 可知,该合金的显微组织由两部分组成,黑色枝晶以及晶间组织,未发现深灰色枝晶。结合 XRD 图谱分析,可推测黑色枝晶为 α-Mg 相,而晶间组织为



(a) 背散射电子图像 (b) 二次电子图像

图 3 Mg-19Al-24Ga 合金的 EPMA 照片
Fig.3 EPMA images of Mg-19Al-24Ga alloy

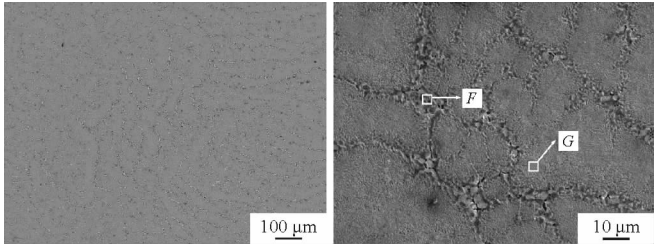
$\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 共晶组织, D 、 E 两区的化学成分证实了该推论。从图 4 中还能发现, $\alpha\text{-Mg}$ 初生相的含量较高, 接近 50%, 且分布均匀。可能的原因是在熔炼过程中金属熔体的隔离氧化措施较好, 且浇注温度较低, 使得 Mg 的烧损较预期要少, 从而合金的成分偏向 Mg 这一方向, 从而使得 $\alpha\text{-Mg}$ 初生相的含量较高。



(a) 背散射电子图像 (b) 二次电子图像

图 4 Mg-15Al-25Ga 合金的 EPMA 照片
Fig.4 EPMA images of Mg-15Al-25Ga alloy

从图 5a 可知, Mg-15Al-31Ga 合金的显微组织也主要由两部分组成, 即基体组织和网状晶界, 晶界上存在亮白色物质。从图 5b 可以清晰观察到晶界较为粗大, 且晶界上存在颗粒状物质, 灰色基体上可局部观察到层状条纹, 结合 F 、 G 两区的成分以及 XRD 分析结果, 基体组织应为 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 二元共晶组织, 而晶界处则为 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 三元共晶组织。在化学成分上, F 、 G 两区域存在着一些差异, 主要表现在 F 区域(即晶界处)的 Ga 含量比 Al 高, 而 G 区域(即基体组织) Al 含量则高于 Ga 。可能的原因是合金 Mg-15Al-31Ga 的实际成分点偏离 E_2 共晶点并靠近 Mg_5Ga_2 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 两相的分界线。实际浇注过程中



(a) 背散射电子图像 (b) 二次电子图像

图 5 Mg-15Al-31Ga 合金的 EPMA 照片
Fig.5 EPMA images of Mg-15Al-31Ga alloy

可能由于冷却速度过快而得到了伪共晶组织, 而在共晶组织生长过程中, 则需要不断向外排出 Ga , 直至温度下降至 E_2 , 剩余液体凝固形成三元共晶组织, 从而得到 Ga 含量较高的宽晶界。

表 3 A~G 区域的化学成分及相组成
Tab.3 Chemical composition and phase composition of representative regions

区域	$x_B/\%$				相组成
	Mg	Al	Ga	O	
A	63.21	29.20	6.24	1.35	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
B	83.68	8.96	5.50	1.86	$\alpha\text{-Mg}$
C	68.97	14.64	13.91	2.47	$\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$
D	88.38	6.79	2.93	1.90	$\alpha\text{-Mg}$
E	69.03	16.13	12.44	2.39	$\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$
F	67.29	12.17	19.48	1.07	$\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$
G	63.74	19.80	15.18	1.28	$\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$

观察表 3 中 $A\sim G$ 所有区域的成分并结合图 3~图 5 中 $A\sim G$ 各区域的所在位置, 可以发现 Ga 在各相中均存在一定的固溶度。可能的原因是合金熔体冷却速度过快, 非相组成元素在相组织长大的过程中来不及完全扩散, 故初生相 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 中的非相组成元素有着较大的固溶度。因此, 对于不存在初生相的 Mg-15Al-31Ga 合金, 不论是在共晶组织基体中, 还是在晶界处, Ga 含量都要高于相组成相同的 Mg-19Al-24Ga 和 Mg-15Al-25Ga 合金。

另外, 所有的测试区域都含有一定含量的 O , 应与合金熔炼环境及制样腐蚀和试样存放暴露在空气中有关。

2.3 相变温度和相变潜热

图 6 为 3 种 Mg-Al-Ga 合金的 DSC 曲线。通过分析可得到 1~3 号合金的相变温度及相变潜热, 结果见表 4。1 号和 2 号合金的相变温度较低, 相变温度范围为 $374\sim 376\text{ }^\circ\text{C}$ 。从图 6a 和图 6b 可知, 两种合金的吸热峰都较窄, 即熔程短。其中 1 号合金 Mg-19Al-24Ga 的相变潜热为 3 种合金中最高, 达到了 172.70 J/g 。3 号合金 Mg-15Al-31Ga 的相变温度最高, 其相变温度范围在 $383\sim 388\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 熔程较其他两种合金长, 从图 6c 可以观察到其吸热峰较宽, 并存在另一个面积较小的吸热峰, 说明该合金的熔融一致性较差。结合前面的研究, 靠左侧面积较小的吸热峰应该是 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 三元共晶组织熔化时的吸热峰, 而右侧温度较高的吸热峰则是 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 二元共晶组织熔化时的吸热峰。

Mg-19Al-24Ga 和 Mg-15Al-25Ga 合金的相变温度相当, 原因是两种合金基体组织都为 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 三元共晶组织, 而初生金属间化合物的含量都不高, 合金一致熔融性好。 Mg-19Al-24Ga 合

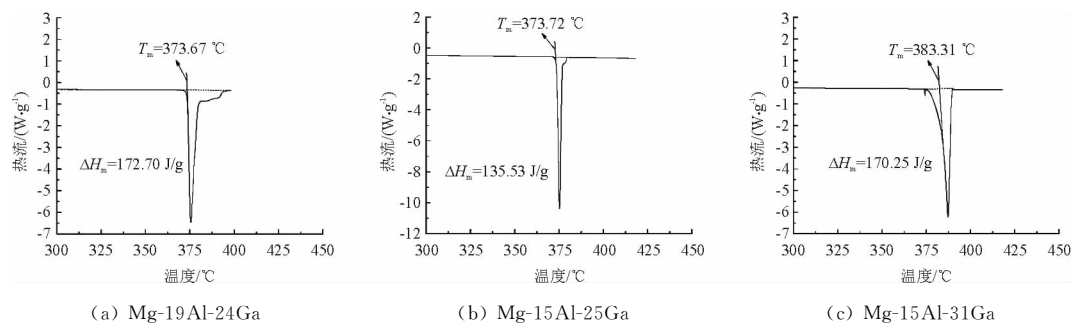


图 6 3 种试样的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of the three kinds of samples

表 4 3 种试样的熔化焓和相变温度

Tab.4 Melting enthalpy and phase transition temperature

编号	合金	相变温度/℃		熔化焓/(J·g ⁻¹)
		起始	峰值	ΔH _m
1	Mg-19Al-24Ga	373.67	375.54	172.70
2	Mg-15Al-25Ga	373.72	375.25	135.53
3	Mg-15Al-31Ga	383.31	387.24	170.25

金的相变潜热高于 Mg-15Al-25Ga,可能原因是两合金 Ga 含量相当,而 Mg-19Al-24Ga 合金的 Al 含量更高,使得其组织中含有更多的 Al₁₂Mg₁₇ 初生相,中间相 Al₁₂Mg₁₇ 中 Al-Mg 键的键能高于 Mg-Mg 键的键能,使得 Al₁₂Mg₁₇ 的熔化焓值高于 α-Mg,因此含有更多的 Al₁₂Mg₁₇ 初生相的 Mg-19Al-24Ga 具有更高的相变潜热。

与 Mg-15Al-25Ga 合金相比,Mg-15Al-31Ga 合金具有相同的 Al 含量和更高的 Ca 含量,但 Mg-15Al-31Ga 合金的相变温度和相变潜热反而都更高。可能的原因是 Mg-15Al-31Ga 合金的基体组织为 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ 二元共晶组织,该组织的熔化温度高于 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ + α-Mg 三元共晶组织,因此其相变温度高于 Mg-15Al-25Ga 合金。而具有共晶组织的合金往往在体系中具有更高的相变潜热^[9,11],Mg-15Al-31Ga 合金几乎完全由 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ 二元共晶组织和 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ + α-Mg 三元共晶组织组成,因而具有更高的相变潜热。

3 结 论

(1)Mg-19Al-24Ga 合金由 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ + α-Mg 三元共晶组织以及 Al₁₂Mg₁₇ 和 α-Mg 初生相组成。Mg-15Al-25Ga 合金由 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ + α-Mg 三元共晶组织和 α-Mg 初生相组成。Mg-15Al-31Ga 合金由 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ 二元共晶组织和 Mg₅Ga₂ + Al₁₂Mg₁₇ + α-Mg 三元共晶组织组成。

(2) Mg-19Al-24Ga、Mg-15Al-25Ga 和 Mg-15Al-31Ga 合金的相变温度分别为 373.67、373.72 和 383.31

℃,相变潜热分别为 172.70、135.53 和 170.25 J/g。

(3)Mg-19Al-24Ga 合金具有最高的相变潜热和最低的相变温度,在 3 种合金中最具有相变储热潜力。且 3 种合金的相变温度都低于 400 ℃,达到了中温相变储热材料的温度范围,应用领域得到拓宽。

参 考 文 献

[1] 马丽梅,史丹,裴庆冰. 中国能源低碳转型(2015-2050):可再生能源发展与可行路径[J]. 中国人口·资源与环境, 2018, 28(2): 8-18.

[2] 王生刚. 火力发电厂能量损耗及节能措施[J]. 电子测试, 2017 (13): 101-102.

[3] FADAEI N, KASAEIAN A, AKBARZADEH A, et al. Experimental investigation of solar chimney with phase change material (PCM)[J]. Renewable Energy, 2018, 123(8): 26-35.

[4] 陟晶,张高航,邵冲,等. 含大规模风电及光热电站的电力系统优化调度方法[J]. 电力工程技术, 2021, 40(1): 79-85.

[5] GOKON N, JIE C S, NAKANO Y, et al. Thermal charge/discharge performance of iron-germanium alloys as phase change materials for solar latent heat storage at high temperatures[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 30: 101 420-101 427.

[6] ZHANG G C, LI J Q, MA B Q, et al. Oxidation resistance and plating encapsulation of Cu-based alloys as phase change materials for high-temperature heat storage[J]. Key Engineering Materials, 2013, 537: 292-297.

[7] LI F, HU Y J, ZHANG R Y. The influence of heating-cooling cycles on the thermal storage performances of Al-17Si alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239-242: 2 248-2 251.

[8] BIRCHENALL C E, RIECHMAN A F. Heat storage in eutectic alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1980, A11(8): 1 415-1 420.

[9] FANG D, CHENG X M, LI Y Y, et al. Microstructure and thermal characteristics of Mg-Sn alloys as phase change materials for thermal energy storage[J]. RSC Advances, 2016, 98(6): 96 327-96 333.

[10] FANG D, CHENG X M, YE X C, et al. Study on thermophysical performance of Mg-Bi-Sn phase-change alloys for high temperature thermal energy storage[J]. Vacuum, 2020, 174: 109 164-109 170.

[11] FANG D, SUN Z, LI Y Y, et al. Preparation, microstructure and thermal properties of MgBi alloys as phase change materials for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 92: 187-193.

[12] 文红艳,范晓明,雷昶. 储热合金 Mg-15Ca-15Zn 与钢质容器的相容性[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(6): 569-571.

(编辑:张正贺)