

Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的储热性能和相容性研究

文红艳¹ 范晓明¹ 卢晓斌² 杨成勇² 徐连友¹ 马琳霞¹ 罗世旭¹

(1.武汉理工大学材料科学与工程学院; 2.高安市路克斯机械有限公司)

摘要 基于熔点低、热稳定性好的金属 Ga,设计制备了 Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 储热合金,采用排水法测定了合金的密度,利用 X 射线衍射仪、金相显微镜、电子探针显微分析仪和差示扫描量热仪等仪器,分别研究了其相组成、显微组织结构、相变温度和潜热值,并选择 Mg-19Al-24Ga 合金进行了与碳钢(Q235)、不锈钢(316)容器材料的相容性研究。结果表明,Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的相变温度、相变潜热、储热密度分别为 422.70 °C、171.90 J/g、434.36 J/cm³ 和 373.67 °C、172.70 J/g、397.86 J/cm³,二者均有成为良好相变储热材料的潜力。316 不锈钢与 Mg-19Al-24Ga 合金的相容性明显优于 Q235 碳钢。

关键词 Mg-43Ga 合金;Mg-19Al-24Ga 合金;相变材料;热储能;相容性

中图分类号 TG132.3;TG146.22;TG139

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.04.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Thermal Storage Properties and Compatibility of Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga Alloys

Wen Hongyan¹, Fan Xiaoming¹, Lu Xiaobin², Yang Chengyong², Xu Lianyou¹, Ma Linxia¹, Luo Shixu¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology;

2.Gaoan Luxe Machinery Co., Ltd.)

Abstract: Based on the metal Ga with low melting point and good thermal stability, Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga heat storage alloys were designed and prepared. The density of the alloys was measured by drainage method. The phase composition, microstructure, phase transition temperature and latent heat of the alloys were investigated by means of X-ray diffraction, metallographic microscope, electron probe microanalyzer and differential scanning calorimetry, and the compatibility of Mg-19Al-24Ga alloy with carbon steel(Q235) and stainless steel(316) container materials was analyzed. The results show that the phase transition temperature, latent heat and heat storage density of Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga alloys reach 422.70 °C, 171.90 J/g, 434.36 J/cm³, and 373.67 °C, 172.70 J/g, 397.86 J/cm³, respectively. Both of them have potential to be good phase change heat storage materials. The compatibility of 316 stainless steel with Mg-19Al-24Ga alloy is obviously better than that of Q235 carbon steel.

Key Words: Mg-43Ga Alloy, Mg-19Al-24Ga Alloy, Phase Transition Materials, Thermal Energy Storage, Compatibility

不可再生能源的高速消耗以及附带的环境污染问题早已不可忽视,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,这严重制约了太阳能的发展。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重要作用^[2,3]。而相变储热材料(PCM)是 TES 系统的关键组成部分之一,研究不同工作温度和高储热能力的相变储热材料以适应不同应用场合的 TES 系统的需求具有积极意义。

金属及其合金导热性好,而且具有较高的储热密度和高温储能潜力,在相变储热领域具有较大的应用潜力。多年来,研究者对 Fe 基^[4]、Cu 基^[5]、Al 基^[6,7]、Mg 基^[8,9]等储热合金均有涉及,其中对铝基储热合金的研究较多。从铝基储热合金热物理性能如导热性能、相变性能,以及与容器的相容性等方面进行了研究,并取得了大量成果。但是,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。镁基合金因其与铁基容器材料具有良好的相容性,作为相变材料受到越来越多的关注。

金属 Ga 的熔点低,仅为 29 °C,且热稳定性好,加

收稿日期:2021-08-06;修改稿收到日期:2021-10-22

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:范晓明,男,1963 年出生,副教授,武汉(430070),E-mail:Fanxm@whut.edu.cn

引用格式:文红艳,范晓明,卢晓斌,等. Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的储热性能和相容性研究[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(4):495-500.

WEN H Y, FAN X M, LU X B, et al. Thermal storage properties and compatibility of Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4):495-500.

入镁合金中能有效降低熔点,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 作为基体金属,加入 Ga 或复合加入 Ga、Al 合金化,可能制备出相变潜热较高,而相变温度较低的储热合金。目前,含 Ga 镁基储热合金在国内外尚未见相关报道。因此,本课题设计制备了 2 种含 Ga 镁合金,研究了其作为相变储热材料的微观组织和热物理性能,同时探讨了典型合金与 Q235 碳钢、316 不锈钢等铁质容器材料的相容性,旨在为镁基相变储热材料的应用提供参考。

1 试验材料制备与设备

1.1 原材料及试样制备

原材料为纯镁(99.98% 质量分数,下同)、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 SG2-5-12 井式电阻炉完成熔炼,制得二元 Mg-43Ga 合金和三元 Mg-19Al-24Ga 合金试样,熔炼温度为 700 °C,为便于除渣以及减少镁的氧化,选择加入镁合金 RJ-2 精炼剂以及覆盖剂。使用金属型模具浇注试样,模具尺寸为 $\phi 30\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,浇注前预热到 200 °C。将试样沿中轴切开展取样,并对试样使用体积分数为 4% 的硝酸酒精进行腐蚀,以进行金相观察。

相容性试验所需材料为浓硝酸、 CuSO_4 水溶液、盐酸、 SnCl_2 、酒精、金相砂纸、 Sb_2O_3 、316 不锈钢(尺寸为 $20\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)和 Q235 碳钢(尺寸为 $23\text{ mm} \times 18\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)薄片。

1.2 相容性试验

选择三元 Mg-19Al-24Ga 合金,采用恒温全浸泡腐蚀法进行相容性试验。使用 SG2-5-12 型井式电阻炉进行熔炼和保温。由于 Mg-19Al-24Ga 合金的相变温度为 373.67 °C,因此,选定恒温温度为 450 °C,保温 240 h。具体的步骤如下:按照设计好的试样尺寸,将不锈钢和碳钢 2 种容器材料分别切取 4 片,用酒精洗净,烘干备用;将 2 种钢材分为 4 组,每组含有 2 片不同的钢材,对每一片钢材用电子天平进行称重、记录,为后续质量损失速率与腐蚀速率计算做准备;将准备好的 Mg-19Al-24Ga 合金放入石墨坩埚中,加热到 500 °C 保温,直到合金完全熔化。将 2 种钢片各取出 3 组,分别用粗铁丝串在一起,按照时间顺序依次浸入金属液中,在表面撒上一层镁合金覆盖剂,并盖上准备好的不锈钢盖子以减少合金的氧化。再将温度降低到 450 °C,保温 240 h,并在 48、144 和 240 h 时分别取出一组试样进行后续的分析。

采用失重法和质量法对腐蚀速率进行测定,分别按

下式计算。

$$K = \frac{\Delta W}{S} \quad (1)$$

式中, K 为单位面积质量损失, mg/cm^2 ; ΔW 为腐蚀前后质量损失差, mg ; S 为试样总表面积, cm^2 。

$$v = \frac{\Delta m}{S t} \quad (2)$$

式中, v 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Δm 为质量变化, g ; t 为腐蚀时间, h 。

试验过程如下:取适量浓盐酸,加入适量蒸馏水将浓度稀释到 5% 并取 1 L。然后在其中依次加入 50 g 的 SnCl_2 和 20 g 的 Sb_2O_3 ,充分搅拌,直至粉末完全溶解,溶液呈均匀的乳白色。将腐蚀试样做好标记,分别浸入清洗溶液中进行清洗。清洗过程中会有大量的气泡产生,这是溶液与试样表面残留的金属镁剧烈反应的缘故。每次将试样浸泡 1 min,取出用毛刷轻轻刷去表面包裹的反应物,再用酒精对试样进行清洗,使溶液和试样表面充分接触,加快清洗进程,直至溶液中试样表面无明显气泡产生,表明表面残留的金属镁已基本清洗完成。随后将清洗好的试样用酒精冲洗干净、烘干,准备进行测试分析。

1.3 试样分析

采用排水法测定合金的密度,采用 Olympus-BHM 363U 金相显微镜、X 射线衍射仪(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)分析试样的金相组织、显微结构、相组成与元素分布。采用精密电子天平测定容器材料试样腐蚀前后的质量。

相变温度、相变潜热采用差示扫描量热仪(DSC, DSC2500, PE)测定, Mg-43Ga 合金试样的质量为 2.93 mg,升温速率为 10 °C/min,直到 450 °C。Mg-19Al-24Ga 合金试样的质量为 5.24 mg,升温速率为 10 °C/min,直到 400 °C。

2 试验结果与讨论

2.1 合金的密度

Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金材料的实际密度使用排水法通过计算得到。考虑到试样成分的不均匀性,取样的位置不同可能会造成误差,每个试样在不同位置取 3 次样,取平均值。

$$\rho_{\text{合金}} = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \times (\rho_{\text{液}} - \rho_{\text{空}}) + \rho_{\text{空}} \quad (3)$$

式中, m_0 为空气中试样的质量, g ; m_1 为蒸馏水中试样

的质量, g ; $\rho_{\text{液}}$ 为室温下蒸馏水的密度, 约为 998.2 kg/m^3 ; $\rho_{\text{空}}$ 为室温下空气的密度, 约 1.204 kg/m^3 。

经过测试和计算, Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的实际密度分别为 2.526 g/cm^3 和 2.303 g/cm^3 。

2.2 物相分析

Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的 XRD 图谱见图 1。可以看出, Mg-43Ga 合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_5Ga_2 两相组成。对 Mg-Ga 合金二元相图进行分析, 出现所设计制备的二元合金的成分点落在 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_5Ga_2 相区之间, 因此室温组织均由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_5Ga_2 两相组成, XRD 分析的结果也与之符合。Mg-19Al-24Ga 合金试样的相组成为 Mg_5Ga_2 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 $\alpha\text{-Mg}$ 。由 Mg-Al-Ga 三元相图^[10] 可知, Mg-19Al-24Ga 合金在温度下降时, 液相消失点均为共晶点 E_2 。当温度下降到 E_2 后继续下降时, 发生共晶反应: $L \rightarrow \text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 。

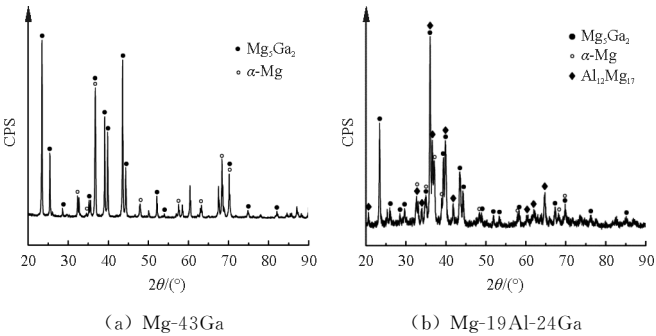


图 1 Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga alloy

2.3 显微组织分析

图 2 为 Mg-43Ga 合金的金相组织。从图 2a 中可以观察到明显的黑色网状晶界和灰色的基体组织, 无初生相生成。在图 2b 中观察到灰色组织同样由黑白两相呈层片状堆叠而成, 推测该合金几乎完全由 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$ 共晶相组成, 在凝固过程中当温度下降到 425°C 以下时, 发生反应: $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$, 生成共晶相。

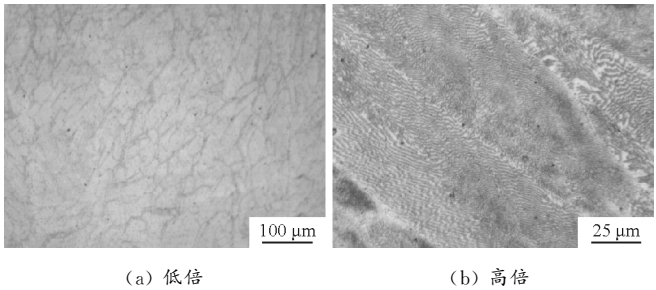
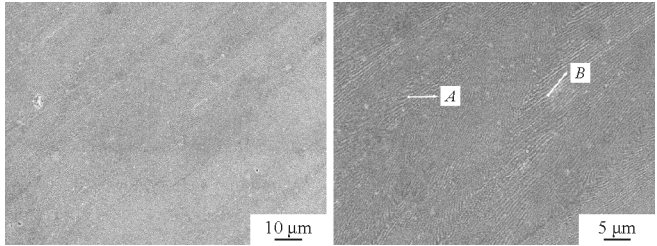


图 2 Mg-43Ga 合金的金相组织

Fig.2 Metallographic structure of Mg-43Ga alloy

图 3 为 Mg-43Ga 合金的电子探针分析(EPMA)的显微照片。表 1 为通过 EDS 能谱分析得到的代表性区域的成分。



(a) 显微照片 (b) 显微照片放大

图 3 Mg-43Ga 合金的 EPMA 组织

Fig.3 EPMA images of Mg-43Ga alloy

表 1 图 3b 区域的化学成分

区域	$w_B/\%$		相组成
	Mg	Ga	
A	78.29	21.71	$\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$
B	78.47	21.53	$\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$

由图 3a 可以看出, 组织无明显特征, 呈均匀的灰色, 而从图 3b 可以观察到明显的由黑色区域和白色区域组成的黑白相间的层片状结构。由表 1 可知, A 点和 B 点化学成分基本相同, 结合此成分分析可以判断, A、B 两区域均由共晶组织 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$ 组成, 即合金 Mg-43Ga 整体组织为共晶组织 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$ 。从 Mg-Ga 二元相图来看, Mg-43Ga 合金的成分并非处在共晶点的位置, 然而却得到了几乎完全的共晶组织, 可能是由于模具预热温度不够高, 导致试样在凝固过程中冷却过快, 过冷度较大, 使得该成分处液相线在共晶点以下, 从而得到了完全的共晶组织, 即所谓的伪共晶组织。

图 4 为 Mg-19Al-24Ga 合金的显微组织。可以看到, Mg-19Al-24Ga 合金的金相组织主要由大量雪花状枝晶和基体组织组成, 枝晶并不完整, 因而显得十分细碎而密集。根据 Mg-19Al-24Ga 合金在其三元相图^[10] 位置, 结合图 1b 中该合金的 XRD 分析结果以及物相的耐腐蚀性强弱, 可以初步判断两种形貌相近的初生相分别为 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相(较亮的白色)和 $\alpha\text{-Mg}$ 相(稍暗枝

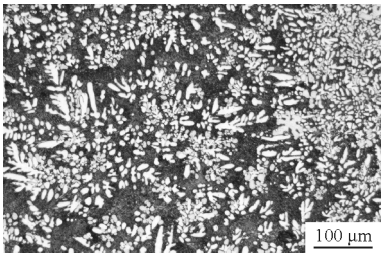


图 4 Mg-19Al-24Ga 合金的金相组织

Fig.4 Metallographic structure of Mg-19Al-24Ga alloy

晶);三元共晶基体组织为 $Mg_5Ga_2 + Al_{12}Mg_{17} + \alpha-Mg$, 较为细小,局部可以观察到少许层片状组织。

2.4 相变温度、相变潜热和储热密度

图 5 为 Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的 DSC 曲线。通过分析可得到 Mg-43Ga 合金的相变温度为 $422.70 \sim 424.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相变潜热为 171.90 J/g ; Mg-19Al-24Ga 合金的相变温度为 $373.67 \sim 375.54\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相变潜热为 172.70 J/g 。

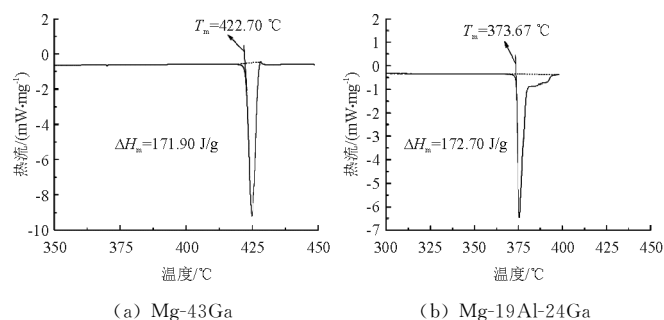


图 5 Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of Mg-43Ga and Mg-19Al-24Ga alloy

Mg-43Ga 合金的熔化焓值较高,应是合金试样的共晶组织 $\alpha-Mg + Mg_5Ga_2$ 的含量较高所致,其共晶组织含量约为 99%。

已有研究结果表明,具有共晶组织的合金往往在体系中具有更高的相变潜热^[8]。由于 Mg-43Ga 合金几乎为完全的共晶组织,所以具有较高的相变潜热。Mg-19Al-24Ga 合金的相变温度较低,在 $373 \sim 376\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,从其对应的 DSC 曲线分析可知,合金的吸热峰都较窄,即熔程短,相变潜热也较高,见图 5b。

利用所测 2 种合金的密度,结合所得到的合金潜热值,可以计算得出 Mg-43Ga、Mg-19Al-24Ga 合金的单位体积储热值分别为 434.36 J/cm^3 和 397.86 J/cm^3 。

2.5 相容性

选择三元合金 Mg-19Al-24Ga,研究了其熔融态对 Q235 碳钢和 316 不锈钢容器材料的腐蚀性,并以腐蚀程度判定储热合金与容器材料的相容性。

(1)腐蚀速率 根据 2 种钢片的尺寸以及标上记号后的实际形状,计算出其总表面积。316 不锈钢表面积为 802.5 mm^2 , Q235 碳钢表面积为 985.7 mm^2 。2 种钢片在不同浸蚀时间下的质量损失见表 2。

表 2 碳钢和不锈钢钢片在不同浸蚀时间下的质量损失

Tab.2 Mass loss of Q235 carbon steel and 316 stainless steel sheets at different etching time			
材质	腐蚀时间/h		
	48	144	240
Q235	0.083 8	0.127 8	0.148 0
316	0.004 6	0.005 1	0.008 6

根据表 2 和式(1),计算得到 2 种不同钢材在不同腐蚀时长下的单位面积质量损失。再根据式(2)计算得到 2 种钢材在浸蚀过程的腐蚀速率,结果见图 6。

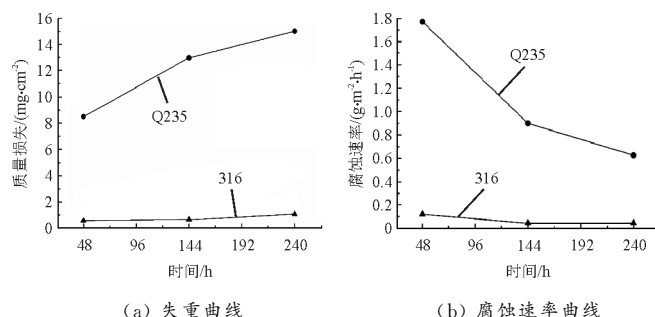


图 6 两种钢材的浸蚀试验结果

Fig.6 Etching test results of the two kinds of steels

由表 2 可知,随着浸蚀时间增加,2 种钢材的质量损失都逐渐增加,到 240 h 时, Q235 碳钢和 316 不锈钢的质量损失分别达到了 14.8 和 8.6 mg,可见 Q235 碳钢的质量损失远大于 316 不锈钢。

从图 6a 中可知,随着浸蚀时间延长,2 种钢材的质量损失都呈递增趋势, Q235 碳钢的质量损失曲线远高于 316 钢的,即在单位时间单位面积上其质量损失要远大于 316 不锈钢,且被腐蚀的速度更快,到 240 h 时达到了 15.01 mg/cm^2 。316 不锈钢的单位面积质量损失为 1.07 mg/cm^2 ,质量损失小,且质量损失曲线几乎与横轴平行,即被腐蚀速率极慢。Q235 钢的曲线在 144 h 以前的斜率较大,而之后斜率变小,其原因可能是前期腐蚀反应较快,腐蚀产物覆盖在钢片表面,减缓了高温熔体对其进一步腐蚀,从而使腐蚀速率变慢,曲线斜率减小。

从图 6b 中可知,浸蚀时间为 48 h 时, Q235 碳钢和 316 不锈钢的腐蚀速率分别为 1.77 和 $0.12\text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$;到 144 h 时,2 种钢材的腐蚀速率分别为 0.90 和 $0.04\text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$;而到 240 h 时,2 种钢材的腐蚀速率分别为 0.63 和 $0.04\text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$,可见 2 种钢材的腐蚀速率都随着时间的增加逐渐减小,且 Q235 减小的幅度远超 316 不锈钢。其原因可能是腐蚀过程中生成的氧化物覆盖在试样表面,使得合金熔体与试样的反应速度变慢,而腐蚀速率越快,氧化物生成的速率越快,氧化层越厚,腐蚀速率减小的幅度也会越大。因此, Q235 的耐腐蚀性能较差,而 316 不锈钢表现出良好的耐腐蚀性能。

(2)腐蚀机理 金属熔体对金属的腐蚀主要来自固溶、杂质污染物腐蚀、金属熔体对基体的机械冲刷、物质传输和晶界腐蚀等。

图 7 为浸蚀 240 h 后 Q235 碳钢试样的 EPMA 线扫描照片及线扫描元素分布。从图 7a 可以看出, Q235 碳钢的表面晶界清晰可见,腐蚀层与碳钢的界面模糊不

清,厚度不一,在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间,且断面参差不齐,呈锯齿状,有继续被腐蚀的迹象(右侧为镶嵌材料)。图 7b 为选取测试位置对应的线扫描元素分布图。可以看出,Q235 碳钢的主要组成元素 Fe 和 C 含量在腐蚀层界面处有变化。从腐蚀层内侧界面至外侧界面 Fe 含量逐渐下降,C 含量逐渐增加,存在较强的 C 峰,这是 C 在向腐蚀层富集,材料存在进一步被腐蚀的风险。在碳钢的边缘到向外约 $10\ \mu\text{m}$ 的范围检测到了 Al 峰,与观察到的腐蚀层厚度对应。同时,距离边缘 $30\ \mu\text{m}$ 向外一直未检测到 Mg 与 Ga,说明 Mg 和 Ga 两种元素在此温度下未对材料造成明显的腐蚀。

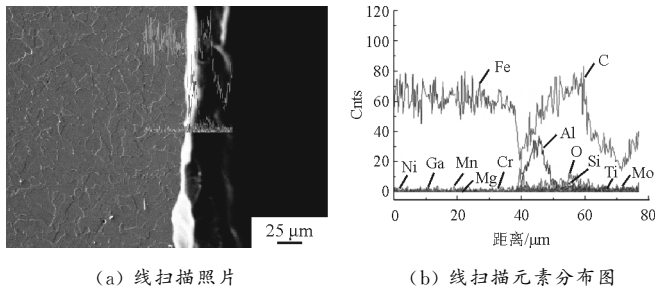


图 7 240 h 浸蚀后的 Q235 碳钢试样的 EPMA 线扫描照片及线扫描元素分布图

Fig.7 EPMA linear scanning photo and element distribution map of Q235 carbon steel after etching for 240 h

图 8 为经过 240 h 浸蚀后的 316 不锈钢腐蚀断面的 EPMA 分析。从图 8a 可以看出,316 不锈钢的基体表面晶界不清晰,无明显组织。腐蚀层与不锈钢基体的界面比较平整且清晰,腐蚀层的厚度为 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 。从图 8b 可以看出,在 $20\sim 35\ \mu\text{m}$ 范围内检测到的 Fe 有一定强度,但要比不锈钢基体含量低,区间长度与观察到的腐蚀层厚度相符,判断该区域即为腐蚀区域。316 不锈钢的主要组成元素 Fe、Cr 和 Ni 含量在腐蚀层界面处有变化,总的变化趋势为从腐蚀层内侧界面至外侧界面均有一定程度的下降,并在腐蚀层区域起伏变化。该区域内也检测到了一定强度的 C,以及一定量的 Cr 和 Ni,而在约 $26\ \mu\text{m}$ 处所有元素都有一定下降。在腐

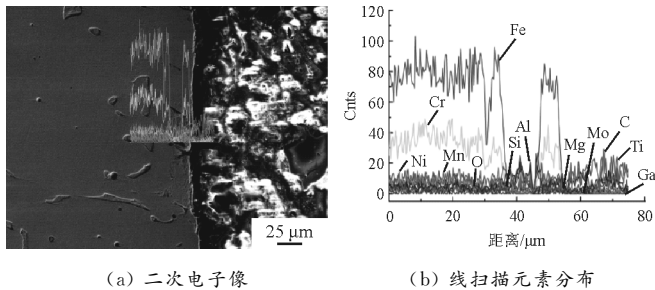


图 8 316 不锈钢试样浸蚀 240 h 后的 EPMA 线扫描照片

Fig.8 EPMA linear scanning photo of 316 stainless steel after etching for 240 h

蚀层范围内也检测到了 Al 元素,而此处向内几乎检测不到 Al,说明腐蚀作用被阻止,这是不锈钢中 Cr 的钝化作用所致,只需少量 O,Cr 就会与之形成 Cr_2O_3 致密薄膜,阻止合金熔体对不锈钢的进一步腐蚀,而 Ni 的存在能够进一步提升氧化膜的稳定性,提高不锈钢的耐腐蚀性,因而腐蚀进程被阻止。图 8a 中腐蚀层与不锈钢基体中间存在明显的分界线,应为较薄的 Cr_2O_3 致密薄膜。

在 Mg-19Al-24Ga 合金对钢材的腐蚀行为中,腐蚀主要来自 Al 元素的溶解腐蚀,以及可能存在的由温度升高与降低造成的物质溶解沉淀腐蚀,以及少量的 O 氧化造成的腐蚀。高温铝液较易与钢材中的 Fe 形成金属间化合物 FeAl_3 ,在 Fe 与 Al 相互扩散的过程中部分 FeAl_3 转化成了 Fe_2Al_5 。 Fe_2Al_5 组织粗大,与 FeAl_3 交错生长的过程中两组织之间存在应力,会使得部分 Fe_2Al_5 组织脱落,破坏基体,进一步加快腐蚀^[11]。需要说明的是,虽然 Al 在高温熔融态下对容器有腐蚀性,但本试验制备的三元合金 Mg-19Al-24Ga 相变温度低,且成分设计时会控制 Al 的加入量,降低对容器的侵蚀。316 不锈钢中存在 Cr、Ni,生成了致密而稳定的 Cr_2O_3 保护层,阻止了 Al 对基体的进一步腐蚀。而 Q235 碳钢中不含有 Cr、Ni,无法阻止 Al 的腐蚀,导致腐蚀界面参差不齐,即为 Fe_2Al_5 脱落对基体造成的破坏,腐蚀将会进一步进行。因此,316 不锈钢的耐腐蚀性能要远高于 Q235 碳钢,即 Mg-19Al-24Ga 合金与 316 不锈钢容器材料具有良好的相容性。对于不含 Al 的 Mg-43Ga 二元合金而言,与 316 不锈钢容器材料的相容性显然将会更好。

3 结 论

(1)Mg-43Ga 合金几乎完全由 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$ 共晶相组成;Mg-19Al-24Ga 合金由 $\text{Mg}_5\text{Ga}_2 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \alpha\text{-Mg}$ 三元共晶组织、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 $\alpha\text{-Mg}$ 初生相组成。

(2)Mg-43Ga 和 Mg-19Al-24Ga 合金的相变温度分别为 422.70 和 $373.67\ ^\circ\text{C}$,相变潜热分别为 171.90 和 $172.70\ \text{J/g}$,单位体积储热分别为 434.36 和 $397.86\ \text{J/cm}^3$,均具有较好的相变储热潜力。

(3)Mg-19Al-24Ga 储热合金与 316 不锈钢的相容性较好。

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] 眇晶,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.

固溶温度对双辊铸轧 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金组织与性能的影响

贾 飞 赵 丹 田希晨 周吉发 樊志斌 李小亮 曲 扬 宁少晨

[中机智能装备创新研究院(宁波)有限公司]

摘 要 采用双辊铸轧制备了 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金,研究了固溶温度对合金显微组织、电导率、显微硬度和元素偏析行为的影响。结果表明,随着固溶温度升高,合金显微组织逐渐发生回复、再结晶和再结晶晶粒长大;合金的显微硬度随固溶温度的升高而下降,电导率随固溶温度的升高先降低后升高。经 900 °C×1 h 固溶后,Ni、Si 元素已完全固溶进铜基体,形成 α -Cu 固溶体,此时合金的显微硬度(HV)和电导率分别为 67.2 和 9.338 MS/m。

关键词 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金;双辊铸轧;固溶处理;过饱和固溶体

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.04.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Solution Temperature on Microstructure and Properties of Cu-3.2Ni-0.75Si Alloy by Twin-roll Strip Casting

Jia Fei, Zhao Dan, Tian Xichen, Zhou Jifa, Fan Zhibin, Li Xiaoliang, Qu Yang, Ning Shaochen

[China Innovation Academy of Intelligent Equipment (Ningbo) Co., Ltd.]

Abstract: Cu-3.2Ni-0.75Si alloy was prepared by twin-roll strip casting (TRSC). The effects of solution temperature on microstructure, electrical conductivity, microhardness and element segregation behavior of the alloy were investigated. The results indicate that the microstructure of the alloy is gradually recovered, recrystallized, and recrystallized grains grow up with the increase of solution temperature. As the solution temperature increases, the microhardness is decreased and electrical conductivity is firstly decreased and then increased. After solution at 900 °C for 1 h, Ni and Si are completely dissolved into Cu matrix, forming a single α -Cu solid solution, where the microhardness and electrical conductivity of the alloy are 67.2 HV and 9.338 MS/m, respectively.

Key Words: Cu-3.2Ni-0.75Si Alloy, Twin-roll Strip Casting, Solution Treatment, Supersaturated Solid Solution

收稿日期:2021-08-27;**修改稿收到日期:**2021-10-20

基金项目:河南省重大关键技术揭榜攻关项目(191110111000);宁波市“3315”人才计划 2020 年创新团队 C 类

第一作者简介:贾飞,男,1992 年出生,硕士研究生,浙江宁波(315700),E-mail:18804017112@163.com

引用格式:贾飞,赵丹,田希晨,等. 固溶温度对双辊铸轧 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(4):500-504.

JIA F, ZHAO D, TIAN X C, et al. Effects of solution temperature on microstructure and properties of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy by twin-roll strip casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4):500-504.

- [3] KUMAR NOTAN, GUPTA SANJEEV KUMAR. Progress and application of phase change material in solar thermal energy: An overview[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 44(P1): 271-281.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] BIRCHENALL C E, RIECHMAN A F. Heat storage in eutectic alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1980, A11(8): 1 415-1 420.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 刘楚明,朱秀荣,周海涛. 镁合金相图集[M]. 长沙:中南大学出版社, 2006.
- [11] BALLOY D, TISSIER J C, GIORGI M L, et al. Corrosion mechanisms of steel and cast iron by molten aluminum[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2010, A41: 2 366-2 376.

(编辑:张正贺)