

机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目

镁基轻质合金 理论基础及其应用

刘 正 张 奎 曾小勤 著



机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目

镁基轻质合金 理论基础及其应用

刘正 张奎 曾小勤 著



机械工业出版社

本书共分 9 章，简要地介绍了镁的资源、冶炼、合金化、成形技术、实际应用和废品回收的全过程。本书还以镁合金在交通工具和电子信息产品上的应用为背景，描述了镁合金材料开发应用的历史过程和进一步发展的方向。

本书内容主要来自作者近年的一些科研成果，以及通过 Internet 与英国剑桥数据库的联机检索和查阅相关专业期刊和会议资料获得的，因此很多观点和理论都具有相当的新颖性。

镁合金已经成为我国“十五”计划中要重点发展的材料。为此，本书旨在为从事和即将从事镁合金研究、开发设计与应用的同行们提供一些参考资料，本书也可作为高校材料科学与工程专业研究生的教学参考书和选修课教材。

图书在版编目（CIP）数据

镁基轻质合金理论基础及其应用 / 刘正等著. —北京：
机械工业出版社，2002. 9

ISBN 7-111-10935-X

I. 镁… II. 刘… III. 镁基合金 IV. TG146. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2002）第 069425 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）
责任编辑：余茂祚 责任校对：余茂祚 责任印制：路 琳
北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行
2002 年 9 月第 1 版·第 1 次印刷
890mm×1240mm A5·7.75 印张·228 千字
0 001—3 000 册
定价：19.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

本社购书热线电话（010）68993821、68326677-2527

封面无防伪标均为盗版

序

镁的密度只有 1.78g/cm^3 , 为铝的 $2/3$, 钢的 $1/4$, 具有高的比强度、比刚度、减振性、导热性、可切削加工性和可回收性, 因而被称为 21 世纪的“绿色”工程材料。长期以来, 由于镁的价格偏高、镁合金熔液易于氧化燃烧和镁合金材料的耐蚀性差等限制了其在民用工业的大规模应用。进入 20 世纪 90 年代之后, 随着镁冶炼技术的不断提高, 镁及镁合金的价格迅速下降, 镁合金熔液保护技术更加成熟, 高纯镁合金材料耐蚀性的大幅度提高, 以及人们对能源和环境保护的高度重视, 镁合金成为迅速崛起的一种工程材料, 用量每年以 15% 的速率保持快速增长, 远远高于铝、铜、锌、镍和钢铁的增长速度, 这在近代工程金属材料的应用中是前所未有的。

正是由于镁合金的这种发展潜力和应用优势, 使得镁合金应用技术与开发研究受到发达国家和政府部门的高度重视。20 世纪 90 年代以来, 美国、德国、澳大利亚、日本、加拿大等国相继出台了各自的镁研究计划, 投资数十亿美元, 协调和组织各方面的研究力量, 开展了大型的“产、学、研”联合攻关项目。1993 年美国底特律的通用、福特与克莱斯勒 3 大汽车集团与美国政府能源部签署了一项名为“PNGV”的合作计划。其目标是要生产出消费者可以承受的、每 100km 耗油 3L 的 6 人载客汽车, 而且整个汽车还至少要有 80% 以上的零部件是可以回收的。1996 年德国教育部投资 2 400 万马克, 由阿伦工业大学、慕尼黑工业大学、杜易斯堡大学、多特蒙德大学以及大众汽车公司等 44 家单位展开了针对汽车轻量化、代号为“MADICA”的联合攻关项目。近年, 日本通过了“家电回收法”以限制工程塑料的使用, 率先将镁合金用于制造笔记本电脑、移动电话、摄像机、数码相机, 并正在计划将其推广到电视、投影仪、音响等电子和通信器材上。

中国是镁的资源大国、生产大国和出口大国, 但却不是镁的“强国”。之所以不强, 就在于中国有关镁合金的开发、研究还没有

真正地开展起来，更没有形成镁合金的深加工和应用的产业。中国在十五计划中，也将有关镁和镁合金的开发、应用与产业化列入了国家科技攻关计划和“863”计划。这显示着中国镁的开发和应用已经开始进入了一个新的发展时期，正在朝着健康、强大、可持续发展的目标迈进。值此时刻，由国家“十五”重大攻关项目“镁合金开发应用及产业化”专家工作组的几位年轻的专家撰写的这本书，对我国从事镁合金研究的同行们，特别是即将准备进入这支队伍的年轻一代，将是一本难得的学习参考资料。

目前，国外有关镁基材料的研究资料，特别是会议论文集也呈现快速增长的趋势。但在国内，直至目前仍然没有一本较为全面的论著。已有的一些涉及有色合金或轻金属的书籍，仅出于顾及理论体系的完整性，才用微少的文字涉及了镁合金知识体系中的某一侧面，使得读者难以了解镁合金的梗概，更谈不上把握其重点。诚如作者所言，此书肯定会起到“引玉”的作用，相信，也希望今后能够看到更多、更好的有关镁合金研究与开发的中文书籍，听到、看到更多的学者们加入到镁合金的研究与开发队伍中。



胡壮麒是中国工程院院士、中国科学院沈阳金属研究所研究员。

前　　言

近年，随着镁合金材料生产成本的降低、镁合金结构件成形工艺的进步和产品质量的提高，特别是发达国家对汽车等交通工具能量消耗、废气污染与噪声的限制，以及对电子通信器材可回收性要求的不断升级，镁合金以其比强度高、减振、易于压铸成形、可回收等优点，在同其他轻质材料的竞争中已取得明显优势，再度受到交通工具和电子通信器材行业的青睐。一些发达国家已经把镁合金新材料和新工艺的研究和开发视为新世纪的一项重大战略选择。

我国拥有极其丰富的镁资源，镁的生产能力极强，据国际镁业协会（IMA）估计，目前全世界镁的年总产量45万t中，单中国就占了20万t。可是，中国的镁工业在向发达国家源源不断地出口镁的时候，却没有受到本国汽车、电子通信等行业的重视。直至目前，镁合金的应用在我国仍然微乎其微。综观2001年的国内市场，每吨镁的价格已经降至13 000元人民币以下，即已低于铝的价格。这对于西方汽车工业发达的国家而言，是难得一求的好时机，中国无愧为用镁的天堂。

在这样的背景下，作者便萌发了写此书的动机。由于作者都参与了国家“十五”重大攻关项目“镁合金开发应用及产业化”的工作，因此也愿以此作为一种献礼，感谢那些关心中国镁业的所有人们。

本书第1章、第2章、第3章和第9章由沈阳工业大学刘正教授撰写，第4章和第8章由北京有色金属研究总院张奎教授撰写，第6章和第7章由上海交通大学曾小勤博士撰写，第5章由德国阿伦工业大学陈力禾博士撰写。本书的编写体系听取和吸纳了中国科学院沈阳金属研究所王中光教授的诸多指导性的意见；本书的校对和排版由北京有色金属研究总院张景新工程师完成。

本书能够在如此短的时间内出版，作者衷心地感谢机械工业出

版社余茂祚编辑的鼎力支持。本书的出版合同签在 2000 年，当时“镁”还默默无闻，没有余编的拍板，就不会有今天这本书。作者撰写此书，希望能在宏观上描绘出镁基合金知识的全貌，同时更突出镁合金压铸、镁合金材料开发和镁合金在汽车上的应用。作者真诚渴望读者能够对本书提出宝贵的意见，也希望能够看到更好、更多、更深入的图书的出版，谨以此书抛砖引玉。

作 者

目 录

序

前言

第1章 镁及其合金的基本知识 1

1.1 对镁常见的一些误解	1
1.2 镁的自然资源与人类	2
1.3 镁的生产方法	5
1.4 镁的熔炼与成形	7
1.5 镁的工程应用概况	8
1.6 镁的回收与无害化处理	10
1.7 镁生产的安全性问题	12
参考文献	14

第2章 镁的性质与强化 16

2.1 镁的基本性质	16
2.2 镁的弹塑性变形能力	18
2.3 镁的合金化强化	25
2.4 镁合金的热处理强化	28
2.5 镁合金的复合强化	32
2.6 镁合金亚稳态与非晶态强化	34
参考文献	36

第3章 镁合金的成分、组织与性能特点 39

3.1 合金成分与牌号标记方法	39
3.2 镁合金的分类方法	42
3.3 镁合金系及其特点	45

3.3.1 Mg-Mn 合金系	45
3.3.2 Mg-Al 合金系	47
3.3.3 Mg-Zn 合金系	50
3.3.4 Mg-RE 合金系	52
3.3.5 其他镁合金系	54
3.4 镁合金的铸态组织及其热处理	58
3.4.1 镁合金相分析方法	58
3.4.2 Mg-Al 合金铸态组织	61
3.4.3 Mg-Al 合金热处理组织	62
3.4.4 典型镁合金热处理工艺	65
参考文献	69
第 4 章 镁合金熔炼原理与工艺	71
4.1 镁合金熔液与周围介质的作用	71
4.1.1 镁与氧的作用	71
4.1.2 镁与水的作用	72
4.1.3 镁与氮气的作用	72
4.1.4 镁与氩、氦、氖等惰性气体的作用	72
4.1.5 镁与某些防护性气体的作用	73
4.1.6 镁与熔剂的作用	76
4.1.7 合金成分对阻燃性的影响	79
4.2 镁合金熔液的处理	80
4.2.1 变质处理	80
4.2.2 精炼处理	82
4.2.3 除气处理	82
4.3 典型熔炼与浇注工艺	83
4.3.1 熔化工具及原料的准备	83
4.3.2 AZ91 合金熔炼工艺	84
4.3.3 ZK40 镁合金的熔炼工艺	86
4.3.4 两种特殊元素加入方法	87
4.3.5 镁合金的浇注工艺	88

参考文献	89
第 5 章 镁合金压铸及铸件的后续处理	91
5.1 镁合金压铸装备	91
5.2 镁合金压铸模具设计	95
5.3 镁合金压铸件设计	98
5.3.1 压铸件设计原则	98
5.3.2 浇注系统设计	99
5.4 压铸设计中的重要问题	101
5.4.1 压铸模具与压铸机的匹配	101
5.4.2 压铸参数的选择	102
5.4.3 压铸参数的记录	103
5.4.4 压铸模具的润滑	104
5.4.5 压铸缺陷	104
5.5 后续加工	105
5.5.1 压边修整	105
5.5.2 二次加工	105
5.5.3 表面处理	108
5.6 镁压铸的安全生产	115
参考文献	118
第 6 章 镁合金塑性成形技术	120
6.1 镁合金的塑性变形能力	120
6.2 镁合金挤压技术	122
6.3 镁合金轧制技术	126
6.3.1 厚板轧制	127
6.3.2 薄板轧制	127
6.4 镁合金锻造成形	130
6.5 镁合金板材成形	134
6.5.1 弯曲成形	134
6.5.2 拉伸成形	135

6.5.3 冲击挤压	138
6.5.4 其他成形方式	139
参考文献	141
第7章 镁合金的腐蚀与防护	142
7.1 镁合金的腐蚀	142
7.2 影响镁合金腐蚀性能的因素	143
7.2.1 冶金因素	143
7.2.2 环境因素	146
7.3 镁合金表面防护技术	149
7.3.1 清洗	150
7.3.2 机械研磨	153
7.3.3 化学转化膜	154
7.3.4 阳极氧化处理	155
7.3.5 镀层	163
7.4 镁合金零件的腐蚀防护	168
7.4.1 装配	168
7.4.2 紧固和镶嵌	169
7.4.3 设计	170
7.5 镁牺牲阳极	172
参考文献	174
第8章 镁合金零部件的设计原则	176
8.1 典型镁合金材料的选择	176
8.2 常规成形工艺的选择	180
8.2.1 铸造	180
8.2.2 塑性加工	182
8.2.3 镶嵌	183
8.3 镁合金零件结构设计	184
参考文献	193
第9章 镁合金应用发展与技术进步	195

9.1 镁合金性能优势与应用	195
9.1.1 轻质、抗振与在交通工具上的应用	195
9.1.2 导热、无磁、易于回收与在3C产品上的应用	198
9.1.3 高电负性与作为阳极材料的应用	200
9.1.4 高阻尼性与作为减振材料的应用	201
9.2 镁合金应用的发展历程	202
9.3 镁合金成形工艺的进展	208
9.3.1 挤压铸造	208
9.3.2 真空压铸	210
9.3.3 半固态压铸	211
9.4 镁合金材料开发进展	219
9.5 镁合金潜在性能与开发	225
9.5.1 镁合金的超塑性	225
9.5.2 镁合金大块非晶	227
9.5.3 镁基复合材料	229
9.5.4 镁基储氢材料	231
参考文献	231

第1章 镁及其合金的基本知识

1.1 对镁常见的一些误解

关于镁合金件与铝合金件相比，可以显著减轻重量的概念往往很容易为人接受，然而对于这一轻金属所存在的某些误解也常常是根深蒂固的，为此，很有必要首先对一些误解加以澄清。

1. 镁是易燃的金属 这也许是诸多误解中最为严重和被夸大了一个。因为许多烟火产品使用了镁粉，因而形成了印象，似乎镁极易燃烧。其实，镁锭、镁压铸件、镁制型材，在温度上升到熔点以前，是不会燃烧的。容易燃烧的是镁粉、镁丝和镁箔。

2. 镁是易蚀的金属 在 20 世纪 80 年代，人们发现 Fe、Ni、Cu 等杂质元素以及 Fe 与 Mn 的比例对镁合金耐蚀性的影响非常大，为此美国开发了高纯度的压铸镁合金 AZ91D 等。AZ91D 比原来的 AZ91A、AZ91B 和 AZ91C 的耐蚀性能提高了 100 倍以上。在耐盐雾腐蚀能力方面，大多数压铸镁合金牌号都已经超过了 A380 铝合金。实际上，镁在许多方面都与铝相似。在进行表面喷涂以前，两者都要求进行表面预处理，以保证其表面亲和力。表面预处理一般都是化学处理，这种处理同时也提高了防腐蚀的能力。

3. 镁是稀缺的金属 在地壳中，镁是继铝、铁、钙、钠和钾元素之后分布最广泛的金属元素，它们占地壳重量依次约为 8.0%、5.8%、3.64%、2.83%、2.59% 和 2.5%^[1]。在海水中，镁的含量仅次于氯元素和钠元素，居第 3 位。

4. 镁是难成形的金属 常温下镁合金的晶体结构是密排六方，晶体中只存在着一个可动的滑移系，据此很多人认为镁合金难于成形。其实这只是一种片面的认识，实际上镁合金在压应力下，在高温时具有很高的塑性，镁合金可通过挤压、锻压和轧制成形。此外，塑性变形只是镁合金的一种成形方式，镁合金还可通过铸造成形，而且

镁合金的压铸工艺性能比大多数铝合金好。

5. 镁是昂贵的金属 历史上甚至于现在，制约镁合金应用的一个重要因素就是镁合金的价格。但目前镁合金在国内的市场价格与铝合金相比已经不相上下；即使在国外，价格可能贵于铝合金，但这仅指的是重量价格，若按体积价格计算则是另一回事。镁合金件与铝合金件在等体积替换的条件下，镁合金应当比铝合金节约 $1/3$ 的重量。随着镁合金在汽车上应用的进一步深入，镁合金与其他材料的替换过程在越来越多的情况下需要对零部件进行重新的设计，但按现有的经验而言，镁合金件替换铝合金件一般重量都会减轻 20%~30%。

除此之外，从整个处理过程来看，在评价镁合金替换成本时，还应当考虑另外一些因素。例如，镁合金有较好的压力铸造性能，镁合金的动力学粘度低，相同流体状态（雷诺数相等）下的充型速度远大于铝合金；镁合金熔点、比热容和相变潜热均比铝合金低，故其熔化耗能少，凝固速度快。因此，对于最常用的压铸成形工艺而言，镁合金压铸周期比铝合金短，生产率比铝合金高 25%。

与铝合金相比，镁合金具有较低的密度、熔点、体积比热容和相变潜热，在压铸成形时对模具的热冲击小；而且镁合金与铁的亲和力小，固溶铁的能力低，因而不容易粘连模具表面，因此镁合金压铸模具的使用寿命比铝合金压铸模具高 2~3 倍。一般压铸镁合金的模具寿命为 20~50 万件，压铸铝合金的模具寿命为 5~20 万件。镁合金压铸件的模具费用比铝合金压铸件低得多。

镁有很好的切削性能，可以采用高速、大进给量切削；低的切削力、良好的热导性能、快速的散热，使刀具的寿命与切削铝合金相比可延长 4~5 倍，同时也减少了停机换刀时间。与机械加工铝合金零件相比，加工相同数量镁合金零件所需的切削机床数量和厂房面积少，因此可以减少投资和生产人员。

1.2 镁的自然资源与人类

镁的化合物存在于地壳($w(Mg)=2.5\%$)、海水 ($w(Mg)=0.14\%$)、盐泉及湖水中，如图 1-1 所示。镁的矿藏实际上是无限多的，在已知的 60 多种含镁矿物中，具有潜在工业价值的镁矿有方镁石(MgO)、

水镁石($Mg(OH)_2$ 或 $MgO \cdot 2H_2O$)、橄榄石($(Mg, Fe_2)_2SO_4$)、白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)、菱镁矿($MgCO_3$)、水氯镁石($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、光卤石($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$)和蛇纹石($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)等。

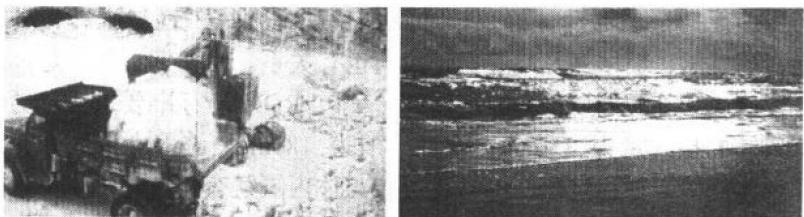


图 1-1 镁蕴藏于矿物和海水中

镁在海水、盐湖卤水中的含量也非常高。 $1m^3$ 海水中就含有近 4kg 镁，溶解在海水中镁的总量达 $6 \times 10^{16} t$ ，按现在镁年产 50 万 t 的生产能力计算，需要 1 200 亿年才能全部用完。可见，实际上镁资源是取之不尽用之不竭的。在目前的所有镁资源中，最适合生产镁的原料是：菱镁矿、白云石、海水、盐湖卤水和光卤石。我国是世界上镁矿资源最富有的国家之一，目前公认的具有最大镁矿藏量的前八名国家分别是澳大利亚、中国、波兰、俄罗斯、美国、印度、希腊和加拿大。我国的菱镁矿储量占世界的 60% 以上，矿石品位超过 40%^[2]。

中国自 20 世纪 90 年代初开始出口原镁，2001 年出口量达到 20 万 t，占世界镁市场总需求量(45 万 t)的 40% 以上。特别是西部地区，白云石、硅铁和煤的原料丰富，白云石的品位高、杂质含量低，气候干燥，因此能够提供低成本、高质量的镁产品，图 1-2 为我国宁夏的华源鑫达镁厂，具有 10 000t 镁、2 000t 镁合金的年生产能力。

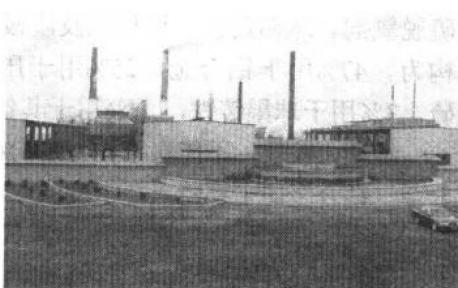


图 1-2 宁夏华源鑫达镁厂

镁也是人体不可或缺的元素。镁在人的肌体内起催化剂和激活剂的作用。除有助于钙元素、维生素和碳水化合物的新陈代谢外，还可使中老年人精力充沛，增强活力。它还可以激活全身几百个酶系，有助于人体生长、细胞生存、肌肉功能及神经活动。缺少镁元素会使人体产生疲乏感，易激动、抑郁、心跳加快和易抽搐。镁与肥胖、高血脂、高血压、糖尿病及心脑血管疾病也有关系。镁长期摄入不足，心血管疾病和肿瘤的发生率显著增高。美国 RDN 新标准要求成年男子每天镁的摄入量为 350mg，女性一般为 180mg。许多上年纪者在工作中体能消耗往往过度，专家称可能与体内缺镁有关。每个成年人的体内含有 20~25g 的镁，约一半集中在骨骼内。人体内的镁一旦失去平衡，就会引起多方面的病变，如易患关节病、白血病、胃癌、糖尿病等。法国学者的试验发现劳累过度的人血液中的镁含量降低。谷类的荞麦、小麦、玉米、高粱等，豆类的黄豆、黑豆、蚕豆、豌豆、红豆等，还有雪里红、冬菜、芥菜、生青菜、柠檬、苹果、香蕉、桔子、杨桃、柚子、桂圆、花生、核桃仁、杏仁、虾米、干蘑菇、芝麻酱等均含有丰富的镁元素，特别是紫菜所含的镁元素最高，肉中也富含镁元素。实际上，镁及其化合物也是地球上所有生物体中所必需的成分之一。植物的光合作用需要借助叶绿素进行，在叶绿素中镁占 2%，据此估算镁在叶绿素中的总储量高达 1 000 亿 t。

镁燃烧时，会放出白亮而耀眼的光焰，镁的这种特征在生活中用于节日的烟火，在军事中用于制作信号弹、照明弹、曳光弹和燃烧弹。镁在工业上的主要应用有：铝合金化元素、镁基合金、钢铁的脱硫脱氧剂、球墨铸铁、还原剂及阳极保护材料。1998 年镁的消耗结构为，47% 用于铝合金，25% 用于压铸结构件，14% 用于钢铁的脱硫，3% 用于球墨铸铁，11% 用于其他用途^[3]。

纯镁比较软，不能直接作为结构材料使用。作为结构材料都是镁合金。镁合金的主要特点是密度低、比刚度和比强度高，因而广泛地用于航空、航天、交通工具、3C(Computers、Communications 和 Consumer electronics，即计算机、通信器材和消费类电子)产品、纺织和印刷工业等。

例如，镁合金可用于采矿工业（制造风镐和风钻）、摩托车工业

(制造发动机匣、分配盒盖、轴承体、传动匣及其他零件)、纺织工业(制造各种线轴、纱管、细纺机的罩、盖、角铁、轴瓦、刷握、注润滑剂杯、支柱、离心机体以及其他零件)。由于镁对燃料、矿物油和碱等具有高度的化学稳定性,所以镁合金还可用于制造保存和运送这些液体的导管、箱子和储罐等。

镁合金在航空工业上的应用有悠久的历史。20世纪50年代我国制造的飞机和导弹的蒙皮、框架及发动机机匣就已经采用了稀土镁合金。以稀土金属钕为主要添加元素的ZM6铸造镁合金已扩大用于直升机后减速机匣、歼击机翼肋及发电机的转子引线压板等重要零件。

近年镁合金在汽车和3C产品上的广泛应用格外引人注目。镁合金具有高的导热性、抗磁干扰能力、可压铸薄壁件和易于回收等优点,广泛地用于3C产品。目前全世界汽车尾气排放CO₂所造成的污染占大气污染的60%~70%。当今举世瞩目的温室效应和臭氧保护层破坏等都与汽车排放的污染物有关,汽车排放的污染被认为是世界重大公害之一,已严重地威胁到人类的生存和发展,因而人们期待着用镁合金作为轻质材料应用于汽车,以减轻汽车重量、节约能源、降低污染、改善环境。发达国家现在正在大力度地开发镁基材料,镁基材料被认为是21世纪最具开发和应用潜力的“绿色材料”^[4~6]。

1.3 镁的生产方法

根据资源和种类不同,目前生产镁的方法有两大类,即氯化熔盐电解法和热还原法。表1-1是利用氯化熔盐电解法和热还原法生产镁的化学反应及所需能量的对比情况^[7]。

表1-1 氯化熔盐电解法和热还原法生产镁的化学反应及所需能量

生产方法	反应方程式	能量消耗/J		
		理论值	电解过程	全部过程
电解法	MgCl _{2(L)} =Mg _(L) +Cl _{2(g)}	2.5×10 ⁷ (t=655℃)		(8.3~11.2)×10 ⁷
热还原法	2CaO·MgO+(xFe)Si+nAl ₂ O ₃ =xFe+SiO ₂ ·2CaO·nAl ₂ O _{3(L)} +2Mg _(g)	1.9×10 ⁷ (t=1550℃)	(4.0~6.8)×10 ⁷	(11.5~12.6)×10 ⁷

注:表中下标L指液态,g指固态。