

徐宏妍 著

塑性变形镁合金的 腐蚀与防护

清华大学出版社



塑性变形镁合金的腐蚀与防护

徐宏妍 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书介绍了镁合金的分类、应用及腐蚀防护,列举了镁合金常见的腐蚀测试方法,对比了铸态和变形态镁合金的腐蚀特性和机理,综合分析了塑性变形与表面喷涂相结合的镁合金防腐工艺。

本书可供从事镁合金腐蚀防护及加工成形的科研人员和工程技术人员阅读参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

塑性变形镁合金的腐蚀与防护/徐宏妍著. —北京:清华大学出版社,2015
ISBN 978-7-302-42329-4

I. ①塑… II. ①徐… III. ①塑性变形—镁合金—防腐 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 287097 号

责任编辑:黎 强

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:三河市君旺印务有限公司

装 订 者:三河市新茂装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:153mm×235mm 印 张:10.5 字 数:145千字

版 次:2015年11月第1版

印 次:2015年11月第1次印刷

定 价:58.00元

产品编号:051541-01

前 言

镁合金凭借其优良的性能在汽车、航空航天、3C 领域有着广泛的应用潜力,被誉为“21 世纪的绿色工程材料”。但与铝合金相比,镁合金的研究和发展还很不充分,应用也受到一定的限制。造成镁合金潜力与现实应用存在大的颠倒的原因主要是其力学性能低和耐蚀性能差。

我国镁资源丰富,但主要以初级材料低价出口,所以在镁合金产品构件的加工和成形方面还有待进一步的研究。塑性变形可以提高镁合金的力学性能,为了更好地了解塑性变形后镁合金的腐蚀行为和腐蚀特性,作者在多年来对镁合金研究经验和研究成果的基础上,编写并推出本书。

本书内容包括六章:第 1 章为镁及镁合金简介,第 2 章为镁合金腐蚀及防护,第 3 章为镁合金腐蚀性能的测试方法,第 4 章为铸态镁合金的电化学腐蚀特性,第 5 章为塑性变形镁合金的腐蚀特性,第 6 章为塑性变形与热喷涂铝相结合的镁合金防腐。本书详细介绍了镁合金的腐蚀测试方法;在作者研究工作的基础上以 AZ80 和 ZK60 镁合金的自腐蚀和电偶腐蚀为例,结合其微观组织,重点阐述了塑性变形后镁合金的腐蚀特性和腐蚀机理;并结合镁合金表面热喷涂铝的防腐方法,以 AZ80 镁合金为例,从涂层结合强度、耐蚀性能、微观组织的角度出发,综合分析了塑性变形、热扩散处理和表面热喷涂相结合的工艺流程和工艺参数。

本书可以为从事镁合金腐蚀防护和加工成形的科研人员和工程技术人员提供一定的理论和实验参考,从而改善和提高镁合金的耐蚀性能,扩展镁合金的应用范围。

本书得到了山西省人力资源和社会保障厅留学人员科技活动择优资助项目和山西省科学技术厅青年科技研究基金的经费资助,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中难免会有一些疏漏和错误,敬请广大读者批评指出。

中北大学 徐宏妍

2015年5月

目 录

第1章 镁及镁合金简介	1
1.1 镁资源类型及分布	1
1.1.1 菱镁矿	1
1.1.2 白云石	2
1.1.3 光卤石	2
1.1.4 蛇纹石	3
1.1.5 海水和盐湖水	3
1.1.6 水菱镁石	4
1.2 镁及其合金的基本知识	5
1.2.1 镁的基本性质	5
1.2.2 镁合金的性质	7
1.2.3 镁合金的杂质元素	10
1.3 镁合金的编号	12
1.4 镁合金的分类	13
1.5 镁合金的应用及发展	15
1.5.1 镁合金在 3C 产品中的应用	16
1.5.2 镁合金在汽车生产中的应用	17
1.5.3 镁合金在航空航天领域的应用	18
1.5.4 镁合金在武器装备中的应用	18
参考文献	20

第2章 镁合金腐蚀及防护	22
2.1 镁合金的腐蚀机理	23
2.1.1 镁的腐蚀热力学	24
2.1.2 镁合金的负差数效应	25
2.1.3 镁合金腐蚀的影响因素	26
2.1.4 镁合金的腐蚀形态	29
2.2 镁合金腐蚀的防护技术	31
参考文献	35
第3章 镁合金腐蚀性能的测试方法	38
3.1 浸泡失重法	39
3.2 极化曲线测试法	40
3.3 电偶腐蚀试验	50
3.3.1 电位测量	51
3.3.2 极化测量	51
3.3.3 电偶电流的测量	52
3.4 盐雾试验	56
3.5 腐蚀形貌图像法	58
参考文献	58
第4章 铸态镁合金的电化学腐蚀特性	60
4.1 铸态 AZ91D 镁合金的电化学腐蚀特性	61
4.1.1 铸态 AZ91D 镁合金的电偶腐蚀行为	61
4.1.2 铸态 AZ91D 镁合金电偶腐蚀的影响因素	65
4.2 铸态 AZ80 镁合金的电化学腐蚀特性	71
4.2.1 铸态 AZ80 镁合金的电偶腐蚀行为	71
4.2.2 铸态 ZK80 镁合金电偶腐蚀的影响因素	74

4.3	铸态 ZK60 镁合金的电化学腐蚀特性	76
4.3.1	铸态 ZK60 镁合金在卤化钠溶液中的腐蚀行为	76
4.3.2	铸态 ZK60 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀	84
4.4	铸态 AZ80 镁合金表面镀层的制备与性能	89
4.4.1	铜镀层的制备与性能	89
4.4.2	Cu-TiO ₂ 纳米复合镀层的制备与性能	99
	参考文献	104
第5章	塑性变形镁合金的腐蚀特性	108
5.1	镁合金的塑性变形机理	109
5.2	塑性变形对镁合金力学性能的影响	111
5.3	塑性变形 AZ80 镁合金的腐蚀特性	114
5.3.1	塑性变形 AZ80 镁合金的自腐蚀	119
5.3.2	塑性变形 AZ80 镁合金的电偶腐蚀	122
5.3.3	塑性变形 AZ 系列镁合金的腐蚀机理	125
5.4	塑性变形 ZK60 镁合金的腐蚀特性	129
5.4.1	塑性变形 ZK60 镁合金的自腐蚀	133
5.4.2	塑性变形 ZK60 镁合金的电偶腐蚀	138
5.4.3	塑性变形 ZK 系列镁合金的腐蚀机理	140
	参考文献	142
第6章	塑性变形与热喷涂铝相结合的镁合金防腐	145
6.1	热喷涂铝与塑性变形和热扩散结合的镁合金防腐工艺	146
6.1.1	喷涂铝层与 AZ80 镁合金基体的结合强度	147
6.1.2	腐蚀性能	149

6.2 热喷涂铝层与镁合金界面的结合强度	154
6.2.1 涂层厚度对界面结合强度的影响	155
6.2.2 热扩散处理对界面结合强度的影响	155
6.2.3 塑性变形对界面结合强度的影响	156
6.3 表面热喷涂铝层的镁合金防腐优化工艺	158
参考文献	159

第 1 章

镁及镁合金简介

镁的元素符号为 Mg,英文名称为 magnesium,其命名源于产有苦土的希腊地名“Magnesia”。1754 年 Black 证实了氧化镁的存在;1828 年法国科学家 A. A-B. Bussy 将无水氯化镁与钾一起熔化而制得相当纯的金属镁;1833 年 Michael Faraday 首先用伏打电池电解熔融氯化镁而制备得到金属镁。^[1]

1.1 镁资源类型及分布^[1-6]

镁是很活泼的元素,在自然界中主要以化合物的形式存在于矿石、盐湖、海水等资源中。镁在地壳中的含量达到 2.1%~2.7%,是仅次于铝、铁、钙、钠、钾的第 6 位金属元素;在海水和盐湖水中除氯化钠外最多的便是氯化镁,海水中镁的含量为 1.3g/L,总含量约为 2×10^{15} t。在所有资源中,最适合生产镁的原料是:菱镁矿、白云石、光卤石、蛇纹石、海水和盐湖水。

1.1.1 菱镁矿

菱镁矿是一种碳酸镁矿物,在地球上分布较广,很多国家都有菱镁矿。据 2002 年美国地质调查局公布的资料,世界菱镁矿资源的分布情况见表 1.1。

我国菱镁矿资源丰富,主要分布在辽宁、山东两省。其中辽宁海城、大石桥、岫岩诸地的储量为 25 亿 t,约占全国总储量的 85%,山东莱州的储量

表 1.1 世界菱镁矿的分布情况

万 t

国别与地区	储 量	储量基础
美国	10000	15000
澳大利亚	24000	39000
奥地利	15000	20000
巴西	45000	65000
中国	37000	86000
希腊	30000	30000
印度	14000	55000
朝鲜	450000	750000
俄罗斯	650000	730000
斯洛伐克	20000	30000
西班牙	10000	30000
土耳其	65000	160000
其他国家	430000	490000
合计	1800000	2500000

资料来源:美国地质调查局。

为 2.9 亿 t,占全国总储量的 10%,其余分布在河北(邢台)等多个省份。最近在西藏某地发现大型矿床,资源储量在 1.2 亿 t 以上。

1.1.2 白云石

白云石主要是由碳酸钙与碳酸镁组成的矿物(CaCO_3 与 MgCO_3 的比例大致为 1:1),是制取各种镁化合物的重要原料。白云石几乎与石灰石一样分布广泛,世界上很多国家都有。我国已探明的储量在 40 亿 t 以上,其资源遍及我国各省区,主要产地在山东、辽宁、山西、河北和两湖等地,以辽宁大石桥陈家堡出产的为最佳,在山西运城发现的“高镁白云石”的储量在数亿 t 以上。

1.1.3 光卤石

光卤石是氯化镁和氯化钾的含水复盐,化学式为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

光卤石矿的分布比较集中,世界上只有德国、西班牙、俄罗斯、美国和非洲一些国家有光卤石矿,中国没有光卤石矿。海水和盐湖水经过日晒或加热蒸发,可以制得人造光卤石。中国每年向哈萨克斯坦镁厂出口的光卤石即是利用盐湖水制得的人造光卤石。

1.1.4 蛇纹石

蛇纹石是一种含水的富镁硅酸盐矿物,其中氧化镁含量为40%,可作为炼镁原料。世界上很多国家都有蛇纹石矿。其中,以加拿大、美国和南非的储量最为丰富。蛇纹石经低温热液蚀变而成水镁石,化学成分为 $Mg(OH)_2$ 。我国已探明的水镁石资源估计超过30Mt,位居世界之首,主要分布在辽宁丹东凤城和宽甸地区,纤维状水镁石则蕴藏于陕西、河南等省。

1.1.5 海水和盐湖水

海水含有巨大的镁资源,海水中含量最多的是氯化钠,其次是氯化镁。盐湖水中的氯化镁浓度比海水高,也是生产镁的重要资源。世界上著名的大盐湖有位于美国犹他州的大盐湖,以色列和约旦之间的死海以及中国青海的察尔汗盐湖。

我国的盐湖镁盐主要分布于西藏自治区的北部和青海柴达木盆地,柴达木盆地内大小不等的33个卤水湖、半干涸盐湖和干涸盐湖的镁盐储量约为60.03亿t,占全国已查明镁盐总量的99%,居全国第一位。

柴达木盆地内的镁盐主要分布在察尔汗、一里坪、大浪滩、昆特依、马海、东台吉乃尔、西台吉乃尔等盐湖。察尔汗、一里坪、东台吉乃尔、西台吉乃尔湖为氯化镁,大浪滩、昆特依、马海、大柴旦等矿区氯化镁、硫酸镁均有,两种类型的镁储量基本相当。柴达木盆地氯化镁累计查明资源储量42.81亿t,其中基础储量19.08亿t;保有资源储量40.70亿t,其中基础储量17.98亿t。硫酸镁累计查明资源储量17.22亿t,其中基础储量12.29亿t。

1.1.6 水菱镁石

又称天然碱式碳酸镁,由 MgO 、 CO_2 和 H_2O 组成,其比例为 4 : 3 : 4,或 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 。在我国青藏高原盐湖有多处蕴藏有水菱镁石矿床,如察尔汗、一里坪、大浪滩、大柴旦和札布耶等盐湖。水菱镁石是西藏盐湖中储量最丰富的 4 种矿物之一,仅班戈湖的储量就超过 100Mt,极具工业开发价值。水菱镁石矿床经常与斜方云石共生。

国际上原镁生产以中国、加拿大、澳大利亚、前苏联各国为主。目前,北美和欧洲国家的镁产量已降至世界镁产量的 20% 左右,而中国有大大小小镁生产企业几百余家,其中年生产能力 3000t 规模以上的有 22 家,1000~2000t 的有 50 余家。2009 年中国原镁产量 50.2 万 t,占世界产量的 79.2%;2010 年 1~10 月份,中国原镁产量达 54.3 万 t,由此看出中国已成为世界上的主要镁生产国。

作为国际上的原镁生产大国,并且具有资源、市场、劳动力等等优势将会继续给我国镁生产、应用、出口提供强有力保障,使我国在国际镁产业链的布局中长期处于产业链的前端位置。中国镁产品近些年出口情况见表 1.2。

表 1.2 中国镁产品出口情况^[6]

万 t

产品	2000 年	2005 年	2008 年	2009 年	2010 年
原镁(锭)	9.49	18.19	19.71	11.74	14.00
镁合金	1.88	9.29	10.8	6.36	8.52
镁废碎料	0.38	0.33	0.02	0.02	0.30
镁屑、镁粒及镁粉	4.27	7.14	8.59	4.07	9.50
镁合金加工材	0.048	0.16	0.6	0.28	0.52
镁及镁合金制品	0.04	0.20	0.63	0.87	1.71
合计	16.11	35.31	40.35	23.34	34.55

纯镁在工程领域中的应用比较少,但镁与一些金属元素如铝、锌、锰、稀土、锆、银和铈等合金化后得到的高强度轻质合金可用作结构材料。20 世

纪 90 年代以来,在世界范围内,镁合金作为一种迅速崛起的工程材料,以每年 15% 的速率保持快速增长,远远高于铝、铜、锌、镍以及钢铁,这在近代工程金属材料的应用中是前所未有的。以镁合金压铸件为例,1991 年全球镁合金的压铸件达到 2.4 万 t,至 1997 年已达 6.4 万 t(如图 1.1 所示),此后根据国际镁协会(International Magnesium Association)和 Hydro Magnesium 的估计,每年以 15%~20% 的速率稳步增长^[7-9]。

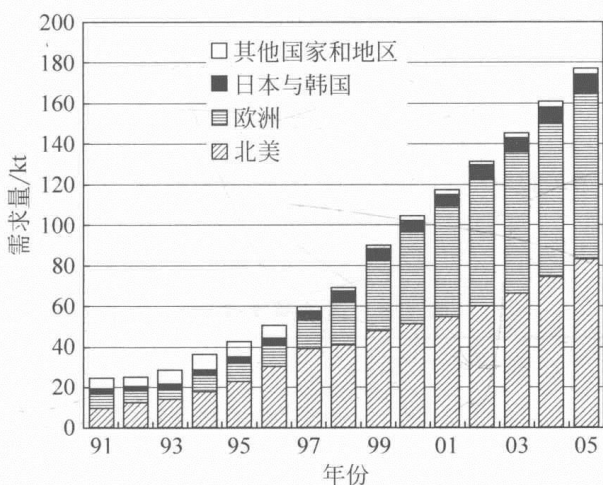


图 1.1 20 世纪 90 年代以来镁合金压铸件的需求量^[9]

1.2 镁及其合金的基本知识

1.2.1 镁的基本性质

镁的原子序数为 12,相对原子质量为 24.3,在元素周期表中属 II A 族碱土金属,电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$,晶体结构为密排六方结构。Perez-Albuerne 等人认为,当压力超过 5000MPa 时可能存在双密排六方相“Mg II”^[10],但至今没有进一步的研究证明“Mg II”相的存在。

25℃下,纯镁晶格常数的理论值分别为 $a = 0.32092\text{nm}$ 和 $c = 0.52105\text{nm}$,其轴比 $c/a = 1.6236$ 与理想密排六方结构的轴比 ($c/a =$

1.633)特别接近。纯镁的晶格常数随温度的变化见图1.2。

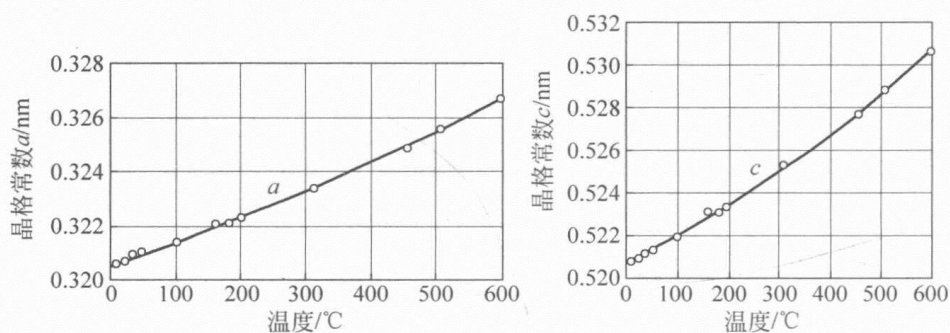


图 1.2 纯镁的晶格常数与温度的关系^[7]

镁的电子结构和晶体结构决定了其特殊的性质,镁的基本性质如表 1.3 所示。

表 1.3 镁的基本性质^[7]

性质	数值	性质	数值	
原子序数	12	熔化潜热/(kJ/kg)	360~377	
原子价	2	681°C下的表面张力/(N/m)	0.563	
相对原子质量	24.3050	沸点/K	1380±3	
原子体积/cm ³ ·mol ⁻¹	14	气化潜热/(kJ/kg)	5150~5400	
原子直径/nm	0.32	升华热/(kJ/kg)	6113~6238	
泊松比	0.33	结晶时的体积收缩率/%	3.97~4.2	
密度/(g/cm ³)	室温	1.738	燃烧热/(kJ/kg)	24900~25200
	熔点	1.584	镁蒸气比热容/(kJ/(kg·K))	0.8709
电阻温度系数(273~373°C)	3.9×10 ⁻³	MgO生成热/(kJ/mol)	0.6105	
电阻率ρ/nΩ·m	47	声音在固态镁中的传播速度/(m/s)	4800	
热导率λ/(W/(m·K))	153.6556	标准电极电位/V		
273K下的电导率/(Ω·m) ⁻¹	23×10 ⁶	氢电极	-1.55	
		甘汞电极	-1.83	

续表

性质	数值	性质	数值	
镁单晶的平均线膨胀系数 (288~308K)/K ⁻¹	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 5px;">沿 a 轴</div> <div style="margin-bottom: 5px;">沿 c 轴</div> </div>	对光的反射率/%		
		2.7×10^{-6}	$\lambda = 0.500 \mu\text{m}$	72
		24.3×10^{-6}	$\lambda = 1.000 \mu\text{m}$	74
			$\lambda = 3.000 \mu\text{m}$	80
		$\lambda = 9.000 \mu\text{m}$	93	
再结晶温度/K	423	收缩率/%		
熔点/K	923±1	固、液	4.2	
		熔点至室温	5	

1.2.2 镁合金的性质

工业用镁纯度可达 99.9%，但由于纯镁力学性能很低，不能用作结构材料。在工程应用中，为提高镁的强度和其他性能常在镁中添加一些不同的元素，这些合金元素主要有：Al, Zn, Mn, Si, Zr, Ca, Ag, Li, 碱土金属或稀有金属等。

Al: 在固态 Mg 中具有较大的固溶度，其极限固溶度为 12.7%。随着温度的降低，Al 的固溶度显著减少，室温时仅在 2.0% 左右^[11]（如图 1.3 所示）。在富 Mg 区，Al 会形成 Mg₁₇Al₁₂ 相，特别是在 AZ91 合金中这一析出量会达到很高。Al 可以改善压铸件的可铸造性，提高 Mg 合金的室温强度和抗腐蚀能力。有研究表明，随着 Al 含量逐渐增大至 4%，镁合金的腐蚀速度明显降低，继续增加 Al 的含量至 9%，镁合金耐蚀性能会有轻微的提高^[12]。但 Al 也会对镁合金的腐蚀产生负面影响，这主要是因为杂质元素 Fe 的极限含量随着 Al 含量的增加直线下降；另外，如果 Mg₁₇Al₁₂ 相在镁基体中超过 10%，就会加速镁合金的腐蚀^[7,12]。镁合金的塑性和断裂强度会随着 Al 含量的变化而变化^[13]（如图 1.4 所示）；同时，Mg₁₇Al₁₂ 在晶界上析

出会降低镁合金的抗蠕变性能。所以在铸造镁合金中 Al 含量可达到 7%~9%，而在变形镁合金中 Al 含量一般控制在 3%~5%^[7,12]。

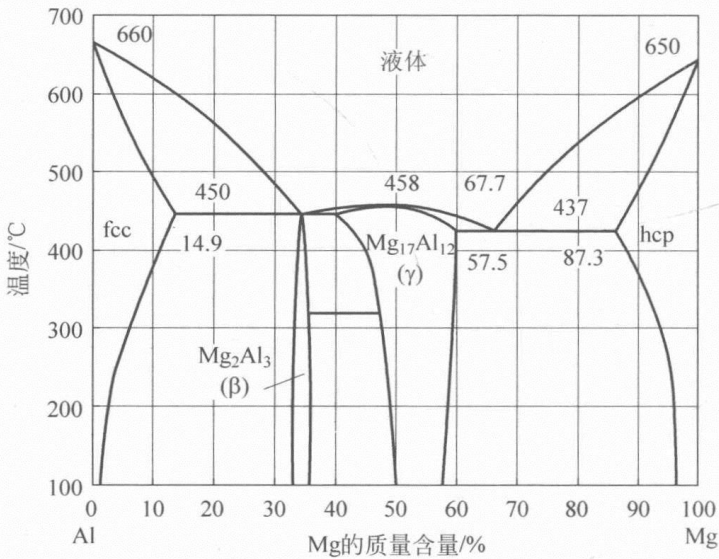


图 1.3 Mg-Al 平衡相图^[11]

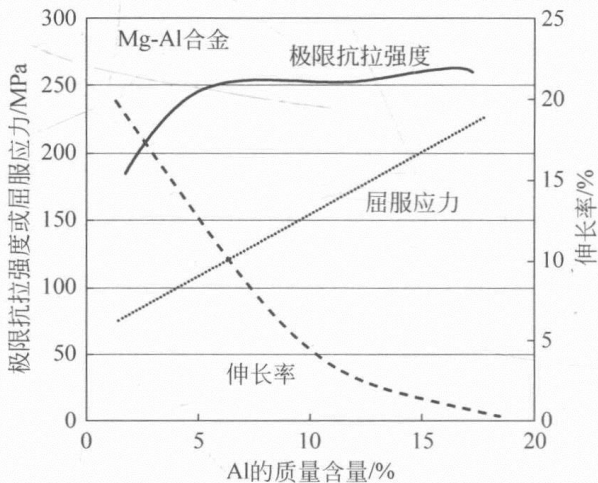


图 1.4 Al 含量对 Mg-Al 合金力学性能的影响^[13]

Zn: 通过固溶强化来提高 Mg 合金的室温强度^[7]。随着温度的降低, Zn 在 Mg 中的固溶度显著减少, 如图 1.5 所示, 在 341°C 时, Zn 在 Mg 中的固溶度约为 6.2%, 在 204°C 时仅为 2.8%。Zn 可以提高熔融合金的流动