

镁合金修复强化 材料设计及成形基础

Foundations of Magnesium Alloy
Restoring and Strengthening
——Materials Design and Processing

朱 胜 王晓明 杨柏俊 杜文博 韩国峰 著



科学出版社

镁合金修复强化材料 设计及成形基础

朱 胜 王晓明 杨柏俊 著
杜文博 韩国峰



科学出版社

北 京

内 容 简 介

镁合金是设备轻量化的首选材料,其修复强化关系到设备运行状态的保持与使役功能的再生,是当前国际上设备维修保障领域的研究热点和前沿。本书概述了镁合金材料的理化特性、失效机理及修复强化技术的发展趋势,论述了面向环境工况的镁合金修复强化用铝基金属玻璃、高熵合金、铝硅系合金三大类材料的设计基础、设计思路、成分确定及基本热物性,阐述了镁合金表面各类修复强化层的沉积成形基础与制备过程控制方法,表征了修复强化层的微观组织结构,评价了修复强化层的综合使用性能。

本书可供从事镁合金表面防护或相关行业的工程技术人员及生产管理人员阅读,也可供高等院校及科研院所开展新型镁合金材料开发或教学的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

镁合金修复强化材料设计及成形基础 / 朱胜等著. —北京: 科学出版社, 2017.11

ISBN 978-7-03-054384-4

I. ①镁… II. ①朱… III. ①镁合金-合金强化-设计 ②镁合金-合金强化-成形 IV. ①TG146.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 216808 号

责任编辑: 张 展 华宗琪 / 责任校对: 刘 莹 崔向琳

责任印制: 罗 科 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年11月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017年11月第一次印刷 印张: 13 1/2 插页: 16 面

字数: 340 千字

定价: 89.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

镁合金被誉为“21世纪绿色工程材料”，具有比强度和比刚度高、阻尼性能好、电磁屏蔽性能优良、易于切削加工等系列优点，是现代设备轻量化的首选。国际上，世界各发达国家均高度重视镁合金材料的技术开发和工程应用，如美军采用全镁合金材料制造了黑鹰直升机的关键部件箱体及军用汽车车身。我国是镁资源大国，其储量居世界第一，目前原镁产量占全世界的2/3。科学技术部、国家发展和改革委员会等国家机关高度重视镁合金研究工作，投入了大量资金用于镁合金的基础研究、应用开发及产业化发展，已研制出了世界首辆镁合金轻量化电动客车，并建成了世界首个汽车镁合金轮毂生产线。

镁合金修复强化是镁合金研究的重要组成部分，是当前国际材料领域的研究热点之一。以往，以论述镁合金冶金熔炼、材料设计及表面防护为主线的书籍较多，而尚没有专门论述镁合金修复强化尤其是修复强化材料的著作。随着镁合金应用领域的不断拓展，各种新型修复强化材料将成为决定镁合金应用效益的主要因素之一。近年来，金属玻璃、高熵合金等新材料突飞猛进的发展，极大地促进了镁合金修复强化材料的进步。金属玻璃、高熵合金等修复强化层在表面功能与力学性能等方面已展现出了明显优于传统修复层的综合使役特性，且具有极大的发展潜力。因此，撰写一部以镁合金修复强化材料为主线的著作，既是推进镁合金广泛产业化应用的现实需求，又符合镁合金科学研究的未来发展趋势。

《镁合金修复强化材料设计及成形基础》一书由朱胜、王晓明、杨柏俊、杜文博、韩国峰撰写，是作者基于自身多年科学研究成果，经系统策划、精心构思撰写出的一部阐述镁合金修复强化专用新材料开发及其成形理论的著作。该书以镁合金修复强化专用材料为主线展开论述，首先从镁合金材料的基本性质和典型应用入手，阐述了其失效模式、修复强化“瓶颈”难题及表面覆层技术发展等基础性科学知识；然后基于使役工况和服役环境分析，阐述了镁合金修复强化用铝基金属玻璃、高熵合金、铝硅系合金三大类材料的概念特点、设计基础、设计思路、设计方法及成分确定等，并分析了其基本热物性；接着重点阐述了不同热流作用下各类修复粉体的加速温升效应与状态演化规律，阐明了工艺参数与修复强化层特征参数间的关联关系；最后阐述了镁合金表面各类修复强化层微观结构表征和综合性能评价方面的相关内容。

该书是作者在镁合金修复强化领域取得的科学研究、服务产业和人才培养等方面的相关成果的综合性总结，立意新颖、选题前沿、内容翔实、结构合理。基础知识部分描述准确、条理清晰；材料设计部分联系工程实际、分析透彻、表述精炼。该书从整体上

反映了我国镁合金修复强化材料研究的最新进展，具有很强的理论性和创新性。该书的出版发行将对我国镁合金修复强化/表面防护材料的研究开发，以及新型高性能镁合金的设计等起到重要的借鉴和指导作用。

中国工程院院士 
2017年9月

前 言

镁合金是目前工程应用中密度最小的金属结构材料,被誉为“21 世纪绿色工程材料”;它具有比强度和比刚度高、阻尼性能好、电磁屏蔽性能优良、易于切削加工等系列优点,已成为设备轻量化的首选,在航空航天、消费电子、汽车制造及国防军工等领域的应用日益广泛。例如,美军采用全镁合金材料制造了某型军用吉普车的车身和黑鹰直升机的关键部件箱体等;我国已研制出了世界首辆镁合金轻量化电动客车,并建成了世界首个汽车镁合金轮毂生产线等。

相较于制造过程而言,设备零部件的修复强化具有对象个性化、材料集约化、界面异质化及约束条件多等特点,加之镁合金材料自身的易氧化、易燃烧等独特理化特性,同时镁合金修复强化件的服役环境多样、工况条件不一,使其修复强化的技术难度很大、涉及的学科专业很广、自主创新的要求很高。目前,镁合金零部件的修复强化已成为国际设备维修保障领域的研究热点和前沿,其对于设备轻量化发展、综合使用效益提升等均具有重要意义。

系统梳理镁合金研究领域的相关文献,尚未发现有专门阐述镁合金修复强化材料的相关书籍。目前,设备维修保障领域的研究单位和从业企业也深感理论资料缺乏,通常是参照新型镁合金材料设计制备领域的相关理论开展工作,这在一定程度上制约了镁合金零部件全寿命周期服役性能的持续保持及修复强化技术水平的提升。鉴于此,本书旨在为现代设备轻量化的关键材料——镁合金的高质量修复开展理论探索,研究并梳理镁合金修复强化专用材料的设计思路、成形基础、质量控制、微观表征及性能评价等方面的专业知识。

本书基于再制造技术国家重点实验室十余年来承担的自然科学基金、863 计划、预先研究计划等国家重大/重点课题的研究成果,同时在融合新型镁合金设计、加工制造等领域最新研究进展的基础上,系统策划、总体构思、精心撰写而成。第 1 章概述了镁合金的基本性质、典型应用、失效模式,以及修复强化覆层技术发展等基础性科学知识;第 2 章阐述了镁合金修复强化用铝基金属玻璃、高熵合金、铝硅系合金三大类材料的概念特点、设计基础、设计思路、成分确定及基本热物性;第 3 章阐述了不同热流作用下修复粉体的加速温升效应、性态演化规律和单粒子变形、基底层界面结合及涂层三维连续成形过程;第 4 章阐述了工艺参数与修复强化层特征参量间的关联关系,以及成形质量调控方法;第 5 章阐述了镁合金表面铝基金属玻璃、高熵合金、铝硅系合金三大类修复强化层的微观形貌、显微组织、相组成、成分分布及缺陷等;第 6 章阐述了镁合金表面铝基金属玻璃、高熵合金、铝硅系合金三大类修复强化层的力学、摩擦学及防腐蚀等综合性能。

本书由再制造技术国家重点实验室朱胜、王晓明、杨柏俊、杜文博、韩国峰等撰写。各章撰写人员如下：第1章，朱胜、姚巨坤、曹勇、王启伟；第2章，王晓明、杨柏俊、杜文博、陈永星；第3章，朱胜、殷凤良、赵阳、任智强；第4章，朱胜、韩国峰、李华莹、周超极；第5章，王晓明、杜文博、韩国峰、徐安阳；第6章，王晓明、杜文博、常青、邱六、袁鑫鹏。全书由朱胜、王晓明和韩国峰统稿。

本书的顺利出版得益于国家安全领域关键技术的攻关成就，得益于装备维修与再制造学科的建设实践，得益于国家自然科学基金项目“基于微单元形态表征的钛合金 MIG 焊增材再制造生长调控”（项目编号：51375493）、国际科技合作与交流专项“重载装备的绿色再制造技术与工程”（项目编号：2015DFG51920）、973 项目“面向 * * * 的金属零件现场快速成形再制造基础研究”（项目编号：613213）、预研项目“有色金属件载能束与特种能场复合修复强化技术”（项目编号：41404010101）等的资助，在此表示衷心感谢。

限于撰写人员水平，书中难免存在不当之处，恳请读者指正并提出宝贵意见。

目 录

第 1 章 镁合金概述	1
1.1 引言	1
1.2 镁合金的基本性质	3
1.2.1 物理性能	3
1.2.2 化学性能	4
1.2.3 力学性能	5
1.3 镁合金的典型应用	6
1.4 镁合金的失效模式	8
1.4.1 腐蚀失效及机理	8
1.4.2 磨损失效及机理	12
1.4.3 断裂失效及机理	13
1.5 镁合金修复强化覆层技术的发展及展望	13
1.5.1 镁合金表面的陶瓷覆层	14
1.5.2 镁合金表面的铝基覆层	14
参考文献	17
第 2 章 面向工况环境的镁合金修复强化材料设计	21
2.1 引言	21
2.2 铝基金属玻璃材料设计	23
2.2.1 概念与特点	23
2.2.2 设计基础	23
2.2.3 设计思路	29
2.2.4 成分确定	30
2.2.5 基本热物性	32
2.3 高熵合金材料设计	36
2.3.1 概念与特点	36
2.3.2 设计基础	37
2.3.3 设计方法	39
2.3.4 设计思路	40
2.3.5 成分确定	41

2.3.6 铸态高熵合金的基本特性	44
2.3.7 高熵合金粉体的基本特性	56
2.4 铝硅系合金材料设计	71
2.4.1 概念与特点	71
2.4.2 设计基础	71
2.4.3 设计思路	72
2.4.4 材料制备	73
2.4.5 铸态铝硅系合金的基本特性	75
2.4.6 铝硅系合金粉体的基本特性	77
参考文献	78
第3章 镁合金修复强化层沉积成形基础	85
3.1 引言	85
3.2 拖带热流特性对修复粉体性态演化的影响分析	85
3.2.1 拖带热流温度的计算	85
3.2.2 拖带热流作用下粉体加速温升效应的数值模拟	88
3.2.3 拖带热流作用下粉体加速温升效应的试验测试	93
3.2.4 拖带热流特性对铝基金属玻璃粉体晶化行为的影响	95
3.3 镁合金表面修复粉体沉积成层行为的数值模拟	96
3.3.1 几何模型的建立	97
3.3.2 有限元模型的建立及边界条件	97
3.3.3 单颗粒碰撞过程的数值模拟结果及分析	98
3.3.4 基底层成形过程的数值模拟结果及分析	104
3.3.5 多层连续成形过程的数值模拟结果及分析	107
参考文献	108
第4章 镁合金修复强化层制备过程控制	109
4.1 引言	109
4.2 工艺参数与修复强化层特征参数间的关联关系建模	109
4.2.1 试验设计	109
4.2.2 方差分析	111
4.2.3 工艺参数对涂层特性的影响	112
4.2.4 工艺参数与涂层特性间的关联关系建模	119
4.2.5 关联关系模型的试验验证	123
4.3 工艺特性对修复强化层特征参数变化的影响规律	125
4.3.1 试验设计	125
4.3.2 工艺参数对涂层界面形貌的影响	125
4.3.3 工艺参数对涂层氧含量的影响	126

4.3.4	工艺参数对涂层孔隙率的影响	127
4.3.5	工艺参数对涂层结合强度的影响	127
4.3.6	工艺参数对涂层显微硬度的影响	127
	参考文献	128
第5章	镁合金修复强化层微观结构表征	129
5.1	引言	129
5.2	铝基金属玻璃涂层微观结构表征	129
5.2.1	表面形貌观察	129
5.2.2	截面形貌观察	130
5.2.3	孔隙率测试	132
5.2.4	相组成测试	134
5.2.5	相结构分析	135
5.2.6	非晶相测定	138
5.3	高熵合金涂层微观结构表征	139
5.3.1	显微组织分析	139
5.3.2	孔隙率测试	142
5.3.3	化学成分分析	143
5.3.4	相结构分析	144
5.3.5	界面特征分析	146
5.4	铝硅系合金涂层微观结构表征	147
5.4.1	表面形貌观察	147
5.4.2	截面形貌观察	151
5.4.3	相组成确定	152
5.4.4	氧含量测定	154
5.4.5	元素价态判定	155
	参考文献	157
第6章	镁合金修复强化层综合性能评价	159
6.1	引言	159
6.2	铝基金属玻璃涂层性能测试	159
6.2.1	力学性能	159
6.2.2	耐腐蚀性能	161
6.3	高熵合金涂层性能测试	172
6.3.1	力学性能	172
6.3.2	耐腐蚀性能	175
6.3.3	耐磨损性能	188
6.4	铝硅系合金涂层性能测试	193

6.4.1 力学性能 193

6.4.2 耐磨损性能 194

6.4.3 抗划伤性能 198

6.4.4 耐腐蚀性能 199

参考文献 206

彩色图版 207

第 1 章 镁合金概述

1.1 引 言

镁元素是 1808 年由英国的戴维博士通过钾元素还原自然界的天然氧化镁发现的^[1]，在元素周期表中位于ⅡA 族，属碱土金属。镁的密度在所有结构金属中最低，仅为 1.783g/cm³^[2]，约为钢的 2/9、钛的 2/5、铝的 2/3；尤其是 Mg-Li 合金，其密度比水的密度还低，是迄今为止最轻的金属材料^[3]。镁的主要物理性质及其与铝、铁的主要性能对比分别如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 镁的主要物理性质^[4]

性质		数值	性质	数值
原子序数		12	沸点/K	1380±3
化合价		2	气化潜热/(kJ/kg)	5150~5400
相对原子质量		24.305	升华热/(kJ/kg)	6113~6238
原子体积/(cm ³ /mol)		14.0	燃烧热/(kJ/kg)	24900~25200
原子直径/Å		3.20	镁蒸气比热容 C _p /[kJ/(kg·K)]	0.8709
泊松比		0.33	MgO 生成热 Q _p /(kJ/mol)	0.6105
密度/(g/cm ³)	室温	1.738	结晶体积收缩率/%	3.97~4.20
	熔点	1.584	磁化率 Ψ/10 ⁻³ MKS	6.27~6.32
电阻温度系数(273~373K)/10 ⁻⁶ K ⁻¹		0.0165	固态镁中的声速/(m/s)	4800
电阻率 ρ/(nΩ·m)		47	对光的反射率	标准电极电位/V -2.36
热导率 λ/[W/(m·K)]		153.65		
电导率(273K)/10 ⁶ (Ω·m) ⁻¹		23		
再结晶温度/K		423		
熔点/K		923±1	对光的反射率	λ=0.500 μm/% 72
镁单晶的线性膨胀系数	沿 a 轴/10 ⁻⁵ K ⁻¹	27.1		λ=1.000 μm/% 74
	沿 c 轴/10 ⁻⁵ K ⁻¹	23.4		λ=3.000 μm/% 80
熔化潜热/(kJ/kg)		360~377		λ=9.000 μm/% 93
表面张力(954K)/(N/m)		0.563	收缩率	固-液/% 4.2
				熔点-室温/% 5

表 1-2 镁、铝、铁的主要性能对比^[4]

物理参数	单位	温度范围	Mg	Al	Fe
密度	g/cm ³	20℃	1.74	2.70	7.87
熔点	℃	—	651	660	1538
沸点	℃	—	1107	2056	2735
表面张力	10 ⁻³ N/m	熔点	559	914	1872
比热容	J/(kg·K)	20℃	1022	900	444
热容量	J/(m ³ ·K)	20℃	1778	2430	3494
热膨胀率	10 ⁻⁶ K ⁻¹	20~100℃	26.1	23.9	12.2
热传导率	W/(m·K)	20℃	167	238	73.3
电阻率	10 ⁻⁸ Ω·m	20℃	4.2	2.67	10.1
杨氏模量	10 ¹¹ Pa	20℃	0.443	0.757	1.90

纯镁通常不单独使用，这主要与其独特的理化特性有关，具体如下：

(1)化学性质活泼。镁与氧的亲合力极强，在高温甚至固态下，就很容易与空气中的氧气发生反应，而反应生成的氧化镁导热性很差，热量不能及时散发，造成局部温度过高，引起燃烧或爆炸。同时，生成的氧化镁致密度低，疏松多孔，不能有效隔绝空气中氧的侵入，使剧烈氧化反应持续进行。

(2)塑性变形能力差。镁具有 hcp 晶体结构，室温下只有一个滑移面和三个滑移系，因此它的塑性变形主要依赖于滑移和孪生的协调动作；但镁晶体中的滑移仅发生在滑移面与拉力方向倾斜的某些晶体内，滑移过程受到极大限制，这种取向下滑移很难发生，极易出现脆性断裂。仅当温度超过 225℃ 时，镁晶体中的附加滑移面才会开始启动，此时塑性变形能力有所增强，故其塑性加工只能在中高温条件下进行。

(3)平衡电位低。镁的标准电极电位仅高于锂、钠、钾，在与异质金属接触时极易发生电偶腐蚀，并充当阳极。

基于上述情况，工业中通常在纯镁中加入一些金属元素(如铝、锌、锰、锆、银和铈等)进行合金化，以获得具有优异的物理、化学和力学等综合性能的镁合金材料。目前，国际上通常将镁合金材料分为铸造镁合金和变形镁合金两大类，主要包括 AZ(Mg-Al-Zn)、AM(Mg-Al-Mn)、AS(Mg-Al-Si)和 AE(Mg-Al-RE)四个系列。AZ 系列(以 AZ91 为例)镁合金因具有较好的综合性能，适合于任何形式工件的制造；AM 系列(以 AM60、AM50 为例)镁合金因具有高韧、强延展等特性，主要用于弯曲类工件的制造；AS 系列(以 AS21、AS41 为例)镁合金因具有较好的耐热性，主要用于在高温环境下具有高强度要求的工件的制造；AE 系列(以 AE42 为例)镁合金主要用于高温下具有强抗蠕变性能工件的制造；我国也开发了具有自主知识产权的 Mg-Al-Zn、Mg-Zn-Zr 和 Mg-Zn-Zr-RE 等系列的镁合金^[5]。

1.2 镁合金的基本性质

1.2.1 物理性能

1.2.1.1 原子特性

镁的元素符号为 Mg, 原子序数为 12, 电子轨道分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 相对原子质量为 24.305, 原子半径为 0.160nm, 原子体积为 $14.0\text{cm}^3/\text{mol}$, X 射线吸收系数为 $32.9\text{m}^2/\text{kg}$ 。镁有 3 种同位素, ^{24}Mg 占 78.99%, ^{25}Mg 占 10.00%, ^{26}Mg 占 11.01%; 常态镁的热中子吸收率为 0.063 ± 0.004 , ^{24}Mg 为 0.03, ^{25}Mg 为 0.27, ^{26}Mg 为 0.03^[3]。

1.2.1.2 晶体结构

标准大气压下, 纯镁为密排六方结构。温度为 25℃ 时, 镁的晶格常数 $a = 0.32092\text{nm}$, $c = 0.52105\text{nm}$, $c/a = 1.623$ 。基于 Stager 等的研究数据, Perez-Al-buerne 等认为当压力大于 $5 \times 10^3\text{MPa}$ 时, 纯镁可能以复合密排六方相 Mg II 的形式存在, 但至今未证实^[6]。

温度低于 498K 时, 镁的主滑移系为 $\{0001\} \langle 1120 \rangle$, 次滑移系为 $\{1010\} \langle 1120 \rangle$; 温度高于 498K 时, 滑移还可以在 $\{1011\} \langle 1120 \rangle$ 上进行。孪晶主要出现在 $\{1012\}$ 晶面上, 二次孪晶出现在 $\{3034\}$ 晶面上。高温下, $\{1013\}$ 晶面上也会出现孪晶。低于室温时, 由于 $\{3034\}$ 孪晶面和高度有序晶面(如 $\{1014\}$ 、 $\{1015\}$ 与 $\{1124\}$ 等)上的晶内裂纹汇合, 纯镁会发生断裂。纯镁与传统铸造镁合金的脆性源于晶间失效和孪晶区或大晶粒(001)基面上的局部穿晶断裂, 晶界裂纹和气蚀是导致镁高温断裂的重要因素^[1]。

1.2.1.3 热学性能

标准大气压下, 纯镁的熔点为 $(923 \pm 1)\text{K}$, 沸点为 $(1380 \pm 3)\text{K}$ 。随着压力的增大, 镁的熔点会逐渐升高。在纯镁中添加 Pb、Al、Sb 等元素, 会提高镁的沸点; 添加 Zn、Cd 等元素, 会降低镁的沸点。

根据实验数据, 多晶镁在 273~823K 范围内的线性膨胀系数可表达如下:

$$\alpha_1 = (25.0 + 0.0188t) \times 10^{-6} \quad (1-1)$$

式中, α_1 为线性膨胀系数, K^{-1} ; t 为摄氏温度。

在纯镁中添加合金化元素后, 其热导率一般会降低。依据 Bungardt 与 Kallenbach 公式, 可计算出镁的室温及高温热导率:

$$\lambda = 22.6T/\rho + 0.0167T \quad (1-2)$$

式中, λ 为热导率; ρ 为电阻率; T 为热力学温度。

1.2.1.4 电学性能

纯镁的电导率为 38.6% IACS。温度为 293K 时, 镁的电阻温度系数沿 a 轴为

0.0165K^{-1} , 沿 c 轴为 0.0143K^{-1} , 且均随温度的升高而增大。镁的电阻温度系数沿 a 轴为 $0.165\text{n}\Omega \cdot \text{m/K}$, 沿 c 轴为 $0.143\text{n}\Omega \cdot \text{m/K}$ 。温度为 298K 时, 以饱和甘汞电极为参比电极, 镁的接触电极电位为 44mV ; 温度在 300K 以下时, 以铜电极为参比电极, 镁的接触电极电位为 -0.222mV ; 相对标准氢电极, 镁的标准电极电位为 -2.36V 。 Mg^+ 的离子电位为 7.65eV , Mg^{2+} 的离子电位为 15.05eV 。

1.2.2 化学性能

镁的化学活性非常高, 且标准电极电位很负(约为 -2.36V), 在 NaCl 溶液及一般环境介质中与其他工程结构金属接触使用时, 通常呈阳极性, 故常用作工程构件阴极保护系统的牺牲阳极。镁不耐酸, 常温下会与绝大多数酸性溶液迅速反应而溶解。加热状态下, 镁会与 NaOH 等碱溶液发生反应; 同时, 镁极易与碱金属及碱土金属的无水氧化物、氢氧化物、重金属氧化物、碳酸盐, 乃至硅、硼、铝、铍的氧化物发生还原反应。

1.2.2.1 镁与氧气的反应

固态下镁不易燃烧, 熔融态及接近熔点温度条件下镁在空气中会剧烈燃烧, 反应式如下:



在干燥氧气中 450°C 以下、潮湿氧气中 380°C 以下, 镁与氧气反应均生成 MgO , 且释放大量的热; 温度的升高加速了金属与气体介质通过氧化膜的扩散, 并导致氧化膜及金属的体积变化, 从而使界面反应速度加快, 促进了更多 MgO 产物的生成。低温时, MgO 不导电; 当温度高于 800°C 时, MgO 开始导电。温度为 1200°C 时, MgO 的电阻率为 $107\Omega \cdot \text{m}$; 温度为 1480°C 时, MgO 的电阻率为 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}^{[3]}$ 。

用 α 表征致密系数, 对于镁而言, $\alpha = m_{\text{MgO}} \rho_{\text{MgO}} / m_{\text{Mg}} \rho_{\text{Mg}} = 0.79$; 可见 $\alpha < 1$, 表明镁的表面氧化膜不致密, 不能对基体起到有效的防护作用。

1.2.2.2 镁与氢气的反应

常温常压下, 镁与氢气可发生如下反应:



MgH_2 为离子键化合物, 常压下为正方晶系, 当压力高于 1010Pa 时可变为斜方晶系; 在高温下分解释放出氢气, 而氢气在镁中的溶解度随温度的降低而迅速减小, 大部分会滞留于成形组织中成为气孔缺陷。据此可知, 氢气是镁合金熔炼及热成形过程中的主要有害气体。

1.2.2.3 镁与氮气的反应

当温度高于 300°C 时, 镁与氮气发生反应, 生成氮化物; 当温度为 670°C 时, 镁与氮气的反应非常迅速, 具体反应如下:



可见, 镁在空气中燃烧会同时生成 MgO 和 Mg_3N_2 。 Mg_3N_2 呈粉状, 在干燥空气中状态稳定, 但当温度高于 1500°C 时会发生分解, 可溶于镁熔体中。

同时, Mg_3N_2 会发生水解, 具体反应如下:



可见, 当镁锭中存在氮化镁时会加速其腐蚀。据此可知, 氮气是镁合金熔炼及热成形过程中除氢气以外的又一有害气体, 会严重劣化成形质量。

1.2.2.4 镁与硫的反应

当温度高于 500°C 时, 镁与硫发生如下反应:



因此, 在镁合金高温熔炼、铸造及热成形过程中, 经常使用 SO_2 、 SF_6 等作为保护气体, 防止镁合金被氧化。

1.2.2.5 镁与二氧化碳的反应

在 CO_2 气体中将镁条点燃, 会发生如下反应:



反应过程中, 放出白光及大量白烟, 并有黑色固体生成。因此, 当镁燃烧时, 不能使用 CO_2 、 N_2 和 H_2O 来灭火, 可以用干燥的沙子、石棉布或干布覆盖以隔绝空气, 达到灭火的目的。

1.2.3 力学性能

镁合金具有比强度和比刚度高、导热性和电磁屏蔽性良好、可回收利用等优点, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”, 广泛应用于航空航天、汽车制造等领域^[7]。镁及镁合金材料具有以下特点^[8]:

(1) 镁是一种非常轻的金属材料, 室温下密度仅为 $1.738\text{g}/\text{cm}^3$, 约为铝密度的 64%、45 钢密度的 25%。采用镁合金制造机械零部件, 可显著减少质量, 达到轻量化和节能减排的效果^[9]。

(2) 镁合金的比强度、比刚度高, 分别为 138 和 25.86, 远胜于 45 钢和 ABS 塑料。采用镁合金材料, 有利于制造刚性要求高的整体构件。

(3) 镁合金具有优良的导热、电磁屏蔽及抗阻尼等性能。镁合金的弹性模量小, 减振系数大, 有很强的抗冲击能力和减振效果, 在相同载荷下, 其减振性是铝的 100 倍、钛合金的 300~500 倍^[7]。AZ91D 镁合金与其他材料性能参数对比如表 1-3 所示。

(4) 镁合金具有良好的切削性和可回收利用性。假设镁合金的切削阻力为 1, 则其他金属的切削阻力如表 1-4 所示。可见, 镁合金的切削阻力小, 切削加工较为容易。压铸过程中产生的废弃镁合金件, 可以直接回收再利用, 花费仅相当于新料价格的 4%, 具有良好的环保特性。

表 1-3 几种合金参数对比^[8]

合金类别	性能参数				
	密度/(g/cm ³)	熔点/℃	抗拉强度/MPa	比强度	屈服强度/MPa
AZ91D	1.81	596	250	138	160
A380	2.70	595	315	116	160
45 钢	7.86	1520	517	80	400
ABS	1.03	90	96	93	—

合金类别	性能参数				
	伸长率/%	弹性模量/GPa	比刚度	导热系数/[W/(m·K)]	减振系数
AZ91D	7	45	25.86	54	50
A380	3	71	25.9	100	5
45 钢	22	200	24.3	42	15
ABS	60	—	—	—	—

表 1-4 几种合金的切削阻力^[10]

金属类别	切削阻力	金属类别	切削阻力
镁合金	1.0	黄铜	2.3
铝合金	1.8	铸铁	3.5

(5) 镁还是一种良好的储氢材料。储氢材料的一个重要指标是储氢的质量密度，镁合金质量小，有较大的储氢优势。MgNi 系合金是主要的储氢材料，如 Mg₂Ni 可以形成二元氢化物 Mg₂NiH₄，含氢 3.6% (质量分数)，H₂ 的单位体积容量高达 150kg/m³^[11]。

1.3 镁合金的典型应用

镁合金因独特的优良特性，受到广泛青睐。同时，随着科学技术的发展进步，镁合金在汽车工业、3C 产业、航空航天及武器装备等领域中的应用日益广泛。

1) 汽车工业

近年来，随着节能、环保和安全需求的提高，镁合金在汽车、摩托车、自行车上的应用受到了广泛的关注。采用高塑性的镁合金材料制造汽车零件，不仅可以减少质量，而且由于镁合金的阻尼衰减能力强，还可提高汽车的抗振动及耐碰撞性能，降低汽车运行时的噪声。相关研究表明，汽车行驶所消耗的燃料中有 60% 用于抵消自重，而车辆自重每减轻 10% 便可以节省约 5.5% 的燃料；车辆自身质量减少 100kg，则每千米的耗油量减少约 0.7L，而每节约 1L 油料消耗便可以减少排放 2.5g 的 CO₂，据此推算，CO₂ 的年排放量将减少 30% 以上^[12]。目前，镁合金材料主要用于制造汽车的仪表板、变速箱体、发动机前盖、气缸盖、方向盘、轮毂、转向支架、车镜支架等零部件 (图 1-1)。2005~2015 年，镁合金压铸件在汽车上的使用量上升了 18%，采用镁合金制造车辆零部件成为