

镁合金的研究现状与发展趋势

樊振中^{1,2}, 陈军洲^{1,2}, 陆政^{1,2}, 熊艳才¹

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 介绍了镁合金的特点、材料分类与国内外应用现状, 重点阐述了镁合金材料的典型应用、材料研究现状与发展趋势、加工技术研究现状与发展趋势和应用评价现状及发展趋势。对国内外镁合金在制备工艺、微观组织、力学性能与熔炼防护、表面防护与应用技术方面的研究进展进行了归纳分析, 概述了当前镁合金的技术发展与产品应用现状, 并对镁合金未来重点发展方向与亟待解决的问题进行了展望。

关键词: 镁合金; 研究现状; 发展趋势; 表面防护; 微观组织; 力学性能

镁的密度为 1.74 g/cm^3 , 是铝的 $2/3$, 锌的 $1/4$, 钢铁的 $1/5$, 是目前最轻的金属结构材料^[1]。其比强度、比刚度高于铝、钢铁材料, 远高于工程塑料; 弹性模量为 44.8 GPa , 泊松比为 0.35 , 相同载荷下可消耗更多的变形功, 具有良好的减震吸振性能^[2]。镁合金还具有优异的流动性、尺寸稳定性与抗电磁干扰能力, 在航空航天、舰船化工、3C (Computer、Communication、Consumer Electronics) 领域得到了广泛的应用。镁资源主要来源于菱镁矿 (MgCO_3)、含镁白云岩 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)、盐湖区光卤石镁盐 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及海水, 我国菱镁矿已探明储量为50亿吨, 略低于俄罗斯, 位居全球第二。2019年我国原镁产量为35.83万吨, 出口量为10.65万吨。2019年, 我国镁合金消耗量在汽车行业占比70%, 3C行业占比20%, 航空航天、运输化工等行业占比10%。

1808年, 英国化学家SirHumphrey Davy采用熔融电解法首先制得了金属镁。1828年, 法国科学家A.A.Bussy用还原法从熔融的无水氯化镁中制得了纯镁。直至1886年, 以Bunsen的电解槽为基础, 德国建立了首个商业性电解镁厂, 镁合金才开始应用于工业生产。建国初期在苏联援助下, 我国就开始了镁合金产业的发展, 随着后续多个“五年计划”的实施, 形成了云海金属、南京瑞宝、上海瑞格、银光镁业、盐湖镁业、万丰镁业、湖南稀土金属材料研究院、重庆镁业等重点生产单位与科研院所。随着环境与能源问题的日益突出, 轻量化设计已成为汽车、能源、商用航空等行业产品设计的的首选。随着镁合金及其加工成形技术的不断发展, 材料性能不断提高, 且生产制造成本不断下降, 镁合金材料的工业化应用已成为近年来金属材料领域的研究热点。

1 镁合金分类

镁合金按照应用工况与服役载荷可分为8种, 其中压铸镁合金与稀土镁合金近年来的需求量持续增加, 见图1。与其他金属材料、工程塑料相比, 镁合金密度低、减震性高、电磁屏蔽效果好、降噪性能优, 且具有良好的加工成形与回收性能, 在制造加工难度与材料应用发展两个维度都属于当今材料学领域的研究热点, 见图2。表1所示为国内常用镁合金材料的微观组织与材料特性。

2 镁合金典型应用

自1929年推出AZ91, 镁合金的工业化应用才算是得到了实质性的进展^[3-4]。自

作者简介:

樊振中 (1985-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为新型轻质合金材料研发与大型整体复杂构件一体化精确成形制造。电话: 17701213288, E-mail: fanzhenzhong2010@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)10-1016-14

收稿日期:

2020-02-19 收到初稿,

2020-05-13 收到修订稿。

20世纪20年代镁合金就开始在赛车上进行了应用性尝试，德国大众甲壳虫汽车自1939年就开始采用压铸镁合金曲轴箱，截止到1980年共生产了1 900万辆，镁合金制品总用量高达38万吨^[5-6]。汽车领域镁合金主要用于制造壳体、电力系统、动力系统等部件，减重效果见表2^[7-8]。汽车用镁合金的典型服役部件与材料牌号见表3，表4所示为镁合金在航空航天领域的应用。

根据主添加元素的不同，镁合金可分为AZ系列(Mg-Al-Zn)、AM系列(Mg-Al-Mn)、AS系列(Mg-Al-Si)与AE系列(Mg-Al-RE)^[9]。AZ系列具有较佳的力学性能、铸造性能与耐蚀性能，且具有较高的屈服强度，常用于制造形状复杂的薄壁铸件；AM系列多用于制造经受冲击载荷、安全性较高的服役部件^[10-15]。当前，AZ91D(Mg-9Al-0.7Zn-0.2Mn)和AM60B(Mg-6Al-0.2Mn)两个牌号占汽车用镁合金的90%。AZ、AM系列使用温度一般不超过150℃，高温服役部件一般常选用AS系列镁合金，AS系列具有较佳的蠕变性能，可用于制造曲轴箱、风扇套、电机支

架、叶片定子与离合器活塞等部件。镁合金在汽车、枪械与电子产品等领域的典型应用见图3。

3 镁合金材料研究现状及发展趋势

3.1 稀土镁合金

通过添加稀土元素可提高镁合金的力学性能与高温物化性能，稀土元素的作用机制主要包括晶粒细化、晶界强化和固溶强化^[16-20]。表5所示为镁合金常用稀土添加元素及其作用机制^[21-23]。添加Ca、Sr元素可明显改善二次相的热稳定性，添加Si、Zr元素可显著改善压铸镁合金的高温蠕变性能。马健研究指出：当Mg-5Sn-1Si合金Y添加含量由0.2%增至0.8%时，生长抑制因子GRF由16.94提高至17.96，枝晶臂间距由23.7 μm降低至12.5 μm，减少约47%^[16]。朱利敏通过添加Sm元素，显著改善了Mg-8Gd-0.5Zr与Mg-8Gd-3Sm-0.5Zr合金在350~500℃变形温度、0.002~0.1 s⁻¹应变速率下的变形激活能，细化了再结晶的晶粒尺寸^[17]。

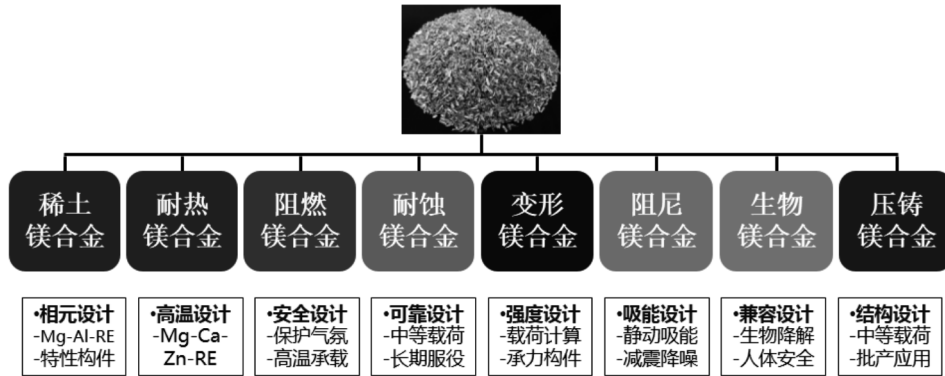


图1 镁合金材料分类

Fig. 1 Classification of magnesium alloy materials

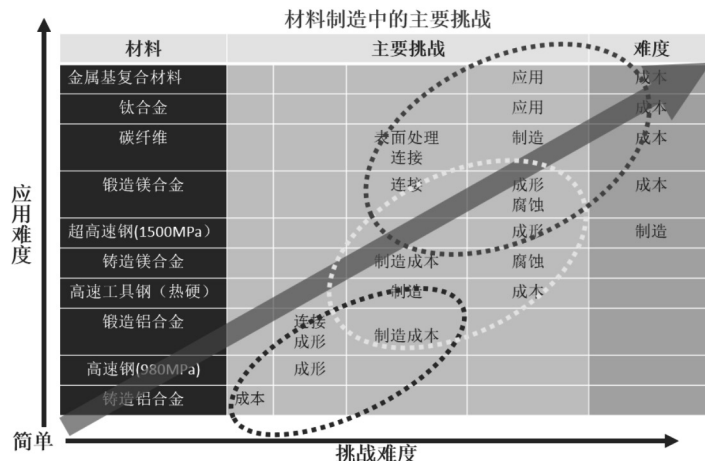


图2 材料制造难度与应用发展综合评价分析

Fig. 2 Comprehensive evaluation of material manufacturing difficulty and application development

表1 国内常用镁合金微观组织与材料特性
Table 1 Microstructure and material characteristics of typical magnesium alloys in China

牌号	热处理制度	组织结构	特性及应用
MB-2	软状态: 300~350 °C 冷轧退火300 min	α (镁基)+Mn-Al化合物+ $Mg_{17}Al_{12}$ (片状)。热压棒、型材退火态再结晶 组织	非热处理强化(Mg-Al-Zn), 塑性、切削加工 性、焊接性能好, 应力腐蚀倾向小, 应用于航空 发动机零件与其他复杂锻件制品
MB-15	时效状态: 热挤压+170 °C/10 h人工 时效+空冷; 热锻+150 °C/24 h+空冷	铸态组织晶界为亮灰色Mg-Zn化合物, 局部区域出现Zn-Zr偏析化合物(添Zr晶 粒细化); 挤压组织富Zr条带沿挤压方 向伸长, 挤压不当易出现粗晶组织	热处理强化高强Mg-Zn-Zr系变形镁合金, 强度、 延伸性、断裂韧度高, 切削性能与耐蚀性能佳, 焊接性差。适于热挤压人工时效状态使用, 用于 制造飞机机身长桁、操作系统摇臂、支座等使用 温度 ≤ 150 °C的结构承载部件, 广泛应用于航空 航天, 以挤压与模锻制品批量生产使用
MB-25	热轧状态: 热挤压/热锻压态 时效状态: 热挤压+170 °C/10 h人工 时效+空冷	铸态组织网状晶界($\alpha+Mg_3YZn_6$), 非平衡凝固与成分偏析时出现 $Mg_3Y_2Zn_3$ 包晶组织, 添加Y作晶粒细化处理, Y 含量过高时, 过多 $Mg_3Y_2Zn_3$ 相恶化化学 性能, 加工制品微观组织与NB ₁₅ 类似	Mg-Zn-Zr-Y系高强度变形镁合金, 室温抗拉、 屈服与高温抗拉优于MB ₁₅ , 塑韧性、耐蚀性能与 MB ₁₅ 接近, 加工成形与切削性能较佳。常以热挤 压/锻压后的挤压与模锻制件供应, 也可增加人工 时效, 替代部分中强铝合金用于制造机身长椅、 摇臂、支座等使用温度在150 °C左右的结构制件
ZM1	铸态/T1态: 空冷退火+(180 \pm 5) °C、 ≥ 12 h时效; (330 \pm 5) °C/2 h+空冷 +185 °C、 ≥ 12 h时效/(175 \pm 5) °C、 28~32 h时效/(195 \pm 5) °C、16 h时效	铸态组织 $\alpha+MgZn$ (块状), 晶界与富 Zn区分布颗粒状MgZn, 存在晶内偏析 倾向, 时效后晶内析出沉淀物, 缓冷凝 固时易出现Zn ₃ Zr ₂ 比重偏析	Mg-Zn-Zr系砂型铸造合金, 抗拉、屈服、塑性 佳, 铸造热裂倾向大、焊接性差, 易出现显微疏 松, 可用于制造形状简单、截面壁厚均匀的飞机 机轮、受力构件等承力部件, 多选用T1态应用
ZM5	T4状态: (415 \pm 5) °C/14~24 h 固溶空冷 T6状态: (415 \pm 5) °C/14~24 h固 溶空冷+175 °C/16 h+空冷	铸态组织 $\alpha+Mg_{17}Al_{12}$, 固溶后晶粒组 织轮廓分明, 时效后析出细小魏氏体组 织, 165 °C时效晶界析出粗片状沉淀相	Mg-Al-Zn系铸造合金, 工艺流动性好、热裂倾 向小, 固溶后具有较佳的综合力学性能, 常用于 制造飞机框、翼肋、油箱隔板、导弹与副油箱挂 架、支臂、支座、轮毂、机匣与壳体等部件
ZM9	稳定化处理: (315 \pm 5) °C/ 16 h+空冷	铸态组织 α +块状化合物+共晶相, 当 Y:Zn ≈ 1.5 时, 晶界周边为白色块状化合 物, 含有少量深色共晶体, 具有较佳的 抗蠕变性能; 315 °C/16 h时效后析出少 量沉淀相	Mg-Y-Zn-Zr系铸造合金, 铸造工艺性好、热裂倾 向小、焊接性好、高温持久强度和蠕变极限对壁 厚不敏感, 常用于制造航空发动机附件机匣、壳 体等部件, 服役温度可达300 °C

表2 汽车领域用镁合金减重效果(对比铝合金)
Table 2 Weight reduction effect of magnesium alloy for automotive (compare with aluminum alloy)

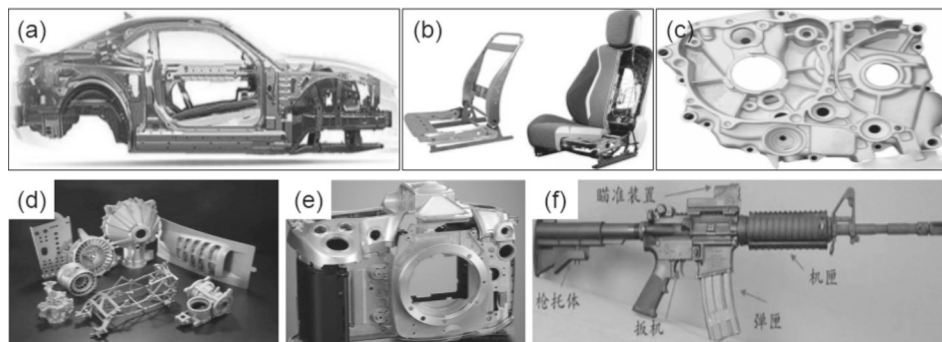
汽车部件	镁合金/kg	取代重量/kg	减轻重量/kg	减重百分比/%
壳体	5.4	12.8	7.4	58
动力系统	36.2	55.2	19.1	35
电气系统	1.8	3.2	1.4	44
框架	7.2	14.5	7.3	50
悬挂件	25.9	62.2	36.3	58
内饰件	21	31.2	10.2	33
刹车	1.8	3.9	2.1	54
转向	3.9	5.6	1.7	30
合计	103.2	188.6	85.4	45

表3 汽车用典型镁合金牌号
Table 3 Typical magnesium alloys for automotive parts

系统	牌号
传动系统	齿轮箱外壳 (AZ91D); 离合器外壳 (AZ91D); 变速箱外壳 (AZ42); 电机支架、叶片导向器、离合器活塞 (AS41A)
引擎系统	气冷汽车引擎 (AS41A); 发动机支撑架 (AE44); 汽缸盖 (AZ42); 油泵外壳、进气歧管 (AZ91HP); 汽缸体 (AZ91D); 油盆、阀盖、轮盖 (AZ91D)
车体系统	门框 (AM50/60); 仪表板 (AM60B); 座椅架 (AM60B); 移动式车顶架、后掀门架、车门内侧 (AM20); 安全气囊外壳、加油箱盖、车灯外壳、引擎盖、车顶板 (AM50/60); 前置架支撑组件、车身骨架
底盘系统	转向架 (AZ91D); 锁架外壳、方向盘 (AM50/60); 轮圈 (AZ91D); 刹车及离合器踏板托架 (AZ91B)

表4 镁合金在航空航天领域的应用
Table 4 Application of magnesium alloys to aerospace field

年代	零部件名称
1920	发动机曲柄箱、发动机零件 (铸件)、气球吊篮 (挤压件)
1940	JU88起落架支持框 (铸件)、He177&Ju90部件 (挤压件)、机枪支架环 (铸件)、无线电设备底座 (压铸件)、B-36轰炸机油箱支架 (铸件)
1950	RRDarr发动机部件 (铸件)、S55直升机发动机蒙皮 (薄板)、火箭和导弹零部件 (薄板)、直升机齿轮传动部件 (砂型铸件)、涡轮喷气发动机机罩 (挤压件、锻件)、B-471发动机部件 (砂型铸件)、C-121和C-124运输机起落架支架 (锻件)
1960	B-47和B-52主起落架 (锻件)、卫星零部件 (铸件)、B-52舱顶棚框架 (砂型铸件)、Apollo振动检测设备平箱 (砂型铸件)
1970	F-20减速装置直升机传动系统 (砂型铸件)
1990	直升机传动系统 (砂型铸件)、PW100涡轮发动机 (铸件)、PE331-14&-15主涡轮发动机 (砂型铸件)、尾喷管与喷气发动机传动系统 (铸件)



(a) 车体结构; (b) 汽车座椅; (c) 发动机盖; (d) 动力系统; (e) 3C产品; (f) 枪械

图3 镁合金材料的典型应用

Fig. 3 Typical applications of magnesium alloy materials

表5 镁合金常用的稀土添加元素及其作用机制
Table 5 Common rare earth additives used for magnesium alloys and their working mechanisms

稀土元素	作用机制
La	细化剂与变质剂, 细化晶粒, 提高力学性能, 改善耐蚀性与阻燃性能
Ce	细化晶粒与网状共晶体, 合金净化, 固溶强化, 提高综合力学性能
Nd	细化晶粒, 改善耐热性能, 提高力学性能
Gd	改善微观组织, 提高合金室温、高温强度
Y	细化轧制态微观组织, 改善高温力学与蠕变性能, 提高综合力学性能
混合稀土	细化晶粒组织, 改善抗高温蠕变、摩擦磨损、疲劳性能、阻燃性能, 改变强化相的尺寸形貌、取向与析出密度, 随添加含量先上升后下降

3.2 耐热镁合金

耐热镁合金主要分为Mg-Al系耐热镁合金(AZ、AS和AM系列)、Mg-Zn系耐热镁合金(ZE、ZC和ZAC系列)、Mg-Zn-Al系耐热镁合金与Mg-RE系耐热镁合金(WE、ZE和QE系列)^[24]。国内应用最广泛的ZM5耐热镁合金使用温限为120℃, ZM6使用温限可达200~250℃, 当需要长期服役温度超出260℃时, 国内尚无成熟的合金牌号可供选择。美欧的WE43、WE54、QE22、Electron21与俄罗斯的M II 9、M II 10、M II 14长期使用温限可达228℃^[25-26]。表6所示为耐热镁合金的常用添加元素及其作用机制。耐热镁合金的强化机制为晶内与晶界双重强化, 通过减小原子扩散速率、限制位错运动、阻止晶界滑移, 结合固溶强化、析出强化、准晶强化与复合强化, 可有效提高耐热使用温限; 基于此, 一般常选用大尺寸晶粒以增大原子扩散距离, 减少晶界扩散通道; 添加稀土元素在晶界析出细小的热稳定强化相, 钉扎晶界阻止晶界滑移; 采用固溶强化可在晶内析出大量细小弥散分布的热稳定相阻碍位错滑移。耐热镁合金未来发展主要集中在以下四个方面: (1) 研究低成本稀土元素Ca、Sr、Ba与IV、V族元素对镁合金耐热性能的影响规律与作用

机制, 开发低成本合金; (2) 采用快凝技术制备微米级乃至纳米级准晶组织, 提高合金耐热温限; (3) 采用单向挤压、等通道转角挤压、扭转挤压、往复挤压等大塑性成形工艺, 实现晶粒与析出相的强化, 提高耐热性能; (4) 通过新的热处理技术与工艺装备, 提高合金的使用温限^[27-28]。

3.3 阻燃镁合金

镁合金熔点低, 熔炼时易氧化燃烧形成多孔性疏松MgO层, 其密度仅为0.8, 无法有效覆盖熔体表面阻止继续燃烧, 因此镁合金熔炼必须采用阻燃防护。镁合金阻燃防护主要包括熔剂防护、气体防护与合金化阻燃防护, 其作用机制均为覆盖镁合金熔体表面, 阻止镁与空气持续接触以阻止燃烧。表7为镁合金常用的保护熔剂化学成分比。镁合金气体防护可分为两类: (1) 选用CO₂、SO₂或含F(六氟化硫SF₆、四氟乙烷HFC-134a、氟化酮等)反应性气体; (2) 选用Ar等惰性气体。镁合金阻燃防护一般常添加Ca、Be、Zn与稀土元素, 反应生成的氧化物密度一般高于1, 可有效覆盖熔体表面, 起到良好的保护效果^[29]。

表6 耐热镁合金常用添加元素及其作用机制

Table 6 Common additives and their working mechanisms in heat resistant magnesium alloys

合金元素	作用机制
Sn	添加第IV、V族元素(Sn、Pb、Bi、Sb), 提高合金室温及高温强度
Si	弱晶粒细化剂, 形成硬核质点, 改善蠕变性能, 如AS41、AS21合金牌号
Ca	防止熔炼与热处理过程氧化、细化组织, 可形成高熔点化合物Al ₂ Ca、Mg ₂ Ca, 典型牌号MgAlCa ₃₃ (Mg-3Al-3Ca-0.6Mn)、ACM522合金(Mg-5Al-2Ca-2RE-0.3Mn)
Sb	提高固溶温度, 改善镁合金高温(>300℃)性能, 在镁合金中扩散慢且密度低
Ag、Ce	与RE一同添加改善高温拉伸、蠕变性能, 典型牌号AE41、AE42与AE21
Sr	晶界与枝晶间形成高熔点Al ₄ Sr与Mg ₁₃ A ₁₃ Sr相, 改善高温性能, 典型牌号AJ51X(Mg-5Al-1.2Sr)、AJ52X(Mg-5Al-1.8Sr)与AJ62X(Mg-6Al-2.14Sr)
Zn	提高屈服强度, 典型牌号ZC63(Mg-6Zn-3Cu-0.5Mn)与ZC62(Mg-6Zn-1.5Cu-0.35Mn)
Sc	提高固溶温度(Sc熔点: 1541℃), 且具有较低的扩散速度, 典型牌号Mg-Sc-Mn合金、Mg-Ce-Sc-Mn-Zr合金和Mg-Y-Sc-Mn合金

表7 镁合金常用保护熔剂化学成分比

Table 7 Chemical composition of typical protection flux for magnesium alloys

牌号	MgCl ₂	KCl	BaCl ₂	CaCl ₂	NaCl	CaF	MgO	不溶物	H ₂ O	w _B /%
BN-2	38~46	32~40	5~8	<8	<8	3~5	<1.5	<1.5	<2	
BN-3	33~40	25~36	5~8	<8	<8	15~20		<1.5	<2	
RJ-2	38~46	32~40	5~8	<8	<8	3~5	<1.5	<1.5	<2	
Dow 230	34	55	9			2				
Dow 234	50	25	20			5				
Standard MZ	10	20		40	30					
Standard E	35	10		15	10					
Elrasal Z	44	41			6	5	4			
Elrasal D	31	25		7	6	21	5			

对于1%~5%Mg含量的镁合金,添加3%的Ca元素后合金燃点可由500 °C提高至750 °C,当Ca元素添加量达5%时,其氧化膜在970 °C大气中暴露60 min仍致密存在^[30]。由于BeO薄膜的热力学稳定性好、导热系数高,可及时将氧化反应热传导至熔体外部,避免熔体温度恶性升高,且Be元素与氧的反应热高于Mg元素,因此添加Be元素可获得较佳的阻燃效果。MgZn薄膜阻止Mg氧化燃烧的效果也较为理想,但Zn元素添加含量过高时易产生热裂,其添加量一般不大于1.5%。

3.4 耐蚀镁合金

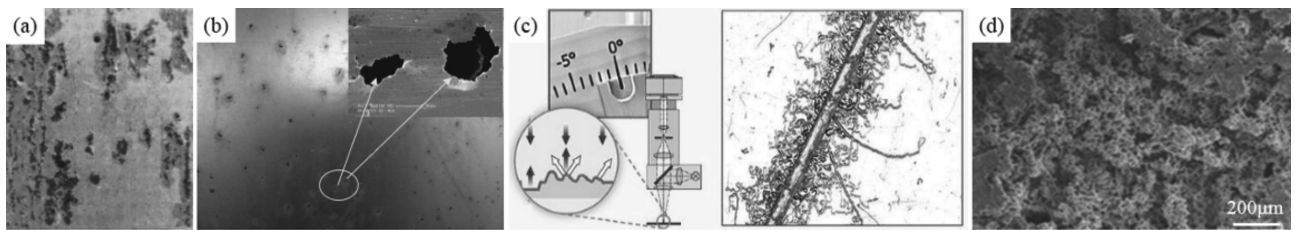
如图4所示,镁合金常见的腐蚀类型主要分为电偶腐蚀、点蚀、丝状腐蚀与高温腐蚀。丝状腐蚀多发生于有保护性的涂层下,而未经涂覆的纯镁、Mg-8Li、Mg-Zn-Y-Al、Mg-Al-RE-Mn等,腐蚀丝萌生后,腐蚀丝在表层沿着某个路径向前延伸,形成一条细长的腐蚀沟槽。腐蚀机制主要是由第二相或杂质元素引起电偶腐蚀与表层MgO薄膜剥落形成的物理和化学腐蚀,随着外电位的不断提高与外加电流密度的持续增加,阳极溶解反应速度随之加快,阴极析氢反应也不断增大,即镁的NDE负差效应^[31]。多数环境下镁合金的表面膜主要为晶态Mg(OH)₂,添加Al、Mn、Zn后,易在表层形成分层结构表面膜层,即多孔性疏松MgO/Mg(OH)₂/Al₂O₃/基体金属形式的膜结构,加速了镁合金的腐蚀。

目前常通过合金化与相结构调整来改善镁合金的耐蚀性能,对于普通镁合金而言,Fe、Ni、Cu、Co、Sb、Si等元素的添加量需严格限制,单个元素添加量

应小于0.1wt%,总添加量应小于0.25wt%。同时可添加适量的RE元素在镁合金表面反应生成致密的RE₂O₃钝化膜,在合金内部形成Al₄RE相,减少Mg₁₇Al₁₂相的浓度,改善镁合金的耐蚀性。在AZ系列镁合金中添加适量的Al可增加晶界处β相的数量、浓度,改善耐蚀性能;加入3%~5%的Ca元素可形成MgCa金属间化合物,提高耐蚀性能;添加适量Zn可形成MgZn固溶体,第二相杂质数量随之减少,合金耐蚀性得以提高。不同加工工艺下的合金具有不同的相成分与含量,其腐蚀作用机制也有所差异,因此相结构对镁合金的耐蚀性能影响也较大。采用快速凝固、半固态铸造结合的热处理制度均可改变镁合金的相组分与微观结构,且合金基体组织更加均匀,内部缺陷数量随之显著减少,合金的固溶饱和程度得以提高,可明显改善耐蚀性能。

3.5 变形镁合金

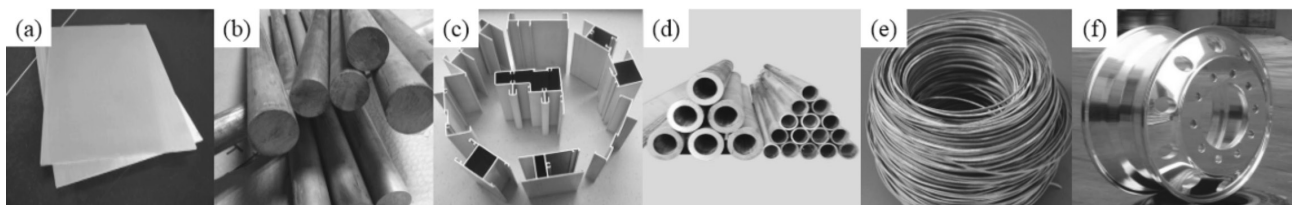
镁合金室温抗拉、屈服、塑性差,加工难度高,现有强化工艺多以牺牲塑性为代价,且现有铸锭制坯尺寸偏小,难以实现大规模的生产制备,与铝合金相比,应用面较窄^[32]。与其他加工制备工艺相比,变形镁合金可在热状态下以轧制、挤压、锻造、拉拔等工艺方法进行塑性成形,制成板、棒、型、管、丝与锻件等半成品,用于后续加工装配,见图5。常用的变形镁合金主要为Mg-Mn系、Mg-Al-Zn系与Mg-Zn-Zr系,多数是在AZ系列、ZK系列上由合金化开发而来,如AZ113、AZ151与ZM61等。



(a) 电偶腐蚀; (b) 点蚀; (c) 丝状腐蚀; (d) 高温腐蚀

图4 镁合金腐蚀机制

Fig. 4 Corrosion mechanism of magnesium alloy



(a) 板材; (b) 棒材; (c) 挤压型材; (d) 管材; (e) 丝材; (f) 锻件

图5 变形镁合金制品

Fig. 5 Wrought magnesium alloy products

3.6 阻尼镁合金

与橡胶、塑料阻尼板、泡沫塑料、阻尼复合材料、阻尼涂料等有机材料相比，镁合金密度低、比刚度高、抗电磁屏蔽与辐射能力强，且具有极佳的减振性能，目前已在航天卫星、运载火箭、枪械、智能机器人、无人机等领域得到了广泛应用，引起了学术界的广泛关注^[33]。金属材料的阻尼机制主要分为位错型阻尼、复相型阻尼、铁磁型阻尼以及杂晶型或晶界型阻尼，低温下镁合金阻尼机制为位错阻尼，满足Granato和Lucke提出的位错钉扎-脱钉模型，即G-L理论；高温环境下除了位错阻尼作用机制外，还含有晶界阻尼^[34-35]。镁合金阻尼性能的改善可通过以下三种工艺方法实现：晶粒细化与位错强化、镁基复合材料和热处理调控。表8为几种常见镁合金的阻尼性能与力学性能。

3.7 生物镁合金

镁合金作为建筑材料每公斤仅20~50美元，作为宇航材料每公斤100~1 200美元，作为生物医用材料，每公斤可达1 200~150 000美元，作为现有金属生物植入材料的新一代替代产品已表现出巨大的优势与潜力，引起了国内外广泛的关注与研究^[36]。与传统生物医用金属材料相比，镁合金作为骨内植入物，具有良好的承载能力，避免骨折痊愈后二次手术给病人带来的痛苦与高昂的治疗费用；作为心血管支架材料，可有效减少晚期血栓、血管内膜增生、再狭窄等问题。生物医用镁合金一般多添加适量的Al、Si、Sn、Zn、Zr以改善力学性能，同时Al、In、Mn、Zn、Zr元素可延缓合金在体液中的吸收降解速率。未来生物医用镁合金发展重点将集中于改善组织相容性，提高材料与活体组织的相容程度，避免与活体组织发生反应；借助多学科交叉研制出具有特殊治疗特性的生物医用镁合金，不仅限于作为人体器官假体或替代品；开展并完成具有多种特殊功能生物医用镁合金材料的研制与开发，可满足不同医用工况的需求，不断提高其经济附加值。

3.8 压铸镁合金

当前我国汽车行业用镁合金占全年镁合金总用量的50%以上，而在汽车行业压铸镁合金用量占全行业镁合金总用量的85%以上^[37]。汽车用金属材料一般需具有良好的减震降振效果、中等载荷承载能力与良好的成形能力，同时还要满足批量化生产制造的低成本与短周期。静态下固体弹性区域内的静态应力-应变关系主要取决于材料的杨氏模量 E ，而汽车服役工况为振动载荷，动态下的应力-应变关系（激振力-振动振幅

表8 常见镁合金阻尼性能和力学性能
Table 8 Damping and mechanical properties of typical magnesium alloys

合金	Q^{-1}	抗拉强度	屈服强度	伸长率
		/MPa	/MPa	/%
纯镁-铸态	0.105	76	18	4
Mg-0.6Zr	0.13	142.8	57.3	8.5
ZK61	0.013 6	275	160	5
Mg-7.0%Cu-2.3%Mn	0.087 5	183.3	—	—
Mg-13.0%Ni-1.5%Zr	0.060 5	211.7	—	—
Mg-1.0%Cu-0.04%Be	0.116 2	100.9	—	—
Mg-0.5%Si	0.060 5	208.7	—	—
Mg-4.5%Cu-0.5%Cr	0.082 8	129.4	—	—
Mg-10%Ni	0.007 4	202	117	3.6
AZ61-挤压		282.9	134.6	13.5
Mg-1.5%Cu	0.097 1	137.2	—	—
Mg-3.0%Cu-1.53%(Zr-Hf)	0.090 7	138.2	—	—
Mg-0.4%Ni-0.6%Nb	0.098 7	96	—	—
Mg-2.8%Cu-0.5%Si	0.085 9	123.5	—	—
Mg-0.5%Ti	0.108 2	106.8	—	—
Mg-0.2%Fe-0.6%(Zr-Hf)	0.090 7	106.8	—	—

关系)，尤其在共振状态下则随衰减而发生变化，因此即使镁合金弹性模量 E 较低，但仍为一种优异的减震材料^[38]。A380铝合金在35 MPa应力下的衰减系数仅为1%，而AZ91D镁合金则高达25%；当应力达到100 MPa时，A380铝合金的衰减系数仅为4%，AZ91D镁合金则增至53%（AM60为72%，AS41为70%）。铝合金压铸制件的最薄充型壁厚一般为2.5~3.5 mm，而镁合金具有更佳的压铸充型流动性，最薄压铸成形壁厚可达1.0~2.0 mm，可采用薄壁+加强筋+凸缘的结构设计方法用于成形薄壁结构，与单纯增加截面厚度相比，可获得更高的结构强度。压铸制造的生产成本主要为模具成本，考虑到压铸镁合金的模具使用寿命通常是铝合金的2~3倍，因此在大批量生产制造时采用压铸镁合金可取得比铝合金更低的生产成本。

镁合金压铸制造工艺主要包括：（1）真空压铸-压射过程抽除型腔与压室气体，减少气孔缺陷，提高压铸制件的冶金致密度；（2）充氧压铸-在模穴内充入氧气或其他活性气体，置换模穴内的空气，金属液充填时活性气体与其反应生成金属氧化物颗粒，埋置在合金内部起强化作用；（3）半固态压铸-压铸前快速搅拌熔体获得50%乃至以上的固体成分浆料，糊状合金熔体进行压铸；（4）高压压铸-金属熔体在高压下实现快速充型、凝固，提高压铸制件的冶金致密度与力学性能。

压铸镁合金主要分为AZ系列 (Mg-Al-Zn-Mn)、AM系列 (Mg-Al-Mn)、AS系列 (Mg-Al-Si) 与AE系列 (Mg-Al-稀土), 常用压铸镁合金的力学性能见表9。

4 镁合金加工技术研究现状及发展趋势

镁合金铸件占有所有镁合金加工成形工艺制件总量的40%, 压铸占比镁合金铸造制件总量的65%以上。镁合金压铸分为冷室压铸与热室压铸, 冷室压铸又分为立式压铸与卧式压铸, 除压铸外还包括砂型铸造、挤压铸造、半固态触变成形铸造与触变成形铸造^[39-42]。航空航天用镁合金制件由于批量小、品种多, 一般多选用砂型铸造。挤压铸造常选用较低的充型速度与最小的挠度, 充型速度一般不大于2 m/s, 充型压力不低于70 MPa。挤压铸件按热处理强化工艺又可分为直接挤压铸造与间接挤压铸造^[43-47]。半固态触变成形铸造是将合金熔体加热到含有球状固相组分的半固态浆料, 挤压至模具进行成形制造。触变铸造是将制备的球状晶

体(触变材料)铸锭或棒料再次加热到固液糊状区, 借助压铸或锻压设备加压成形, 成形的制件具有致密度高、力学性能高的特点。镁合金压铸与挤压成形工艺的典型力学性能见表10。表11所示为镁合金不同成形制造工艺的对比结果。

与常规的铸造成形工艺相比, 可采用锻造、挤压或轧制等塑性成形工艺细化材料内部微观组织, 消除材料内部的气孔、疏松等铸造缺陷, 提高材料力学性能。常用的高强镁合金多为变形镁合金, 如M1、M2、AZ31、AZ61、AZ63、AZ80、ZK60等牌号; 轧制成形镁合金多选用Mg-Mn系合金(如MB1、MB8)或Mg-Al-Zn系(AZ31B)与Mg-Li系(LA141), 用于制造中厚板与薄板产品。镁合金室温挤压工艺性较差, 挤压温度一般高于150 °C, 在175 °C挤压温度下挤压比可达2.0, 在225 °C下可达3.0, 常用的挤压镁合金多为AZ31B、ZM21、ZK60A与HK31等。镁合金室温锻造极易开裂, 锻造温度一般控制在200~400 °C, 当锻造温度超出400 °C时, 易产生腐蚀氧化、晶粒粗大等, 锻造工艺性能较差。

表9 常用压铸镁合金的力学性能
Table 9 Mechanical properties of commonly used die-casting magnesium alloys

合金	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	E/GPa	疲劳强度/MPa ¹⁾	δ_{R2} /‰ ²⁾	σ_b /MPa ³⁾	HB
AZ91D	240	160	3	45	50~70	3.5	35	70
AM60B	225	130	8	45	50~70	1.5	—	65
AM50A	210	125	10	45	—	—	—	60
AM20	190	90	12	45	—	—	—	45
AS41	215	140	6	45	50~70	0.35	—	60
AS42	230	145	10	45	—	—	—	60
A380	331	165	3	71	140	—	140	80

注: 1) 旋转弯曲疲劳 5×10^7 次; 2) 175 °C、35 MPa、100 h的伸长率; 3) 149 °C、100 h产生0.5%伸长率的应力。

表10 镁合金压铸与挤压铸造典型力学性能
Table 10 Typical mechanical properties of magnesium alloy for die casting and squeeze casting

铸造方式	热处理状态	抗拉强度/MPa	伸长率/%	硬度HBS	冲击值/J
压铸(AZ91)	铸态	238	5.5	75	7.8
挤压铸造(AM60)	固溶+时效	263	7.4	90	12.0

表11 镁合金铸造成形制造方法对比
Table 11 Comparison of casting forming methods for magnesium alloys

铸造工艺	铸件壁厚/mm	气孔率/%	生产周期/s	适用产品	制造成本	技术成熟度
热室压铸	0.8~1.0	0.8~1	30	薄壁复杂	低	高
冷室压铸	0.8~1.0	3~5	40	厚壁复杂	低	高
触变铸造	1.0~1.2	<1	40	厚壁复杂	中	中
触变射出成形	0.7~1.2	1~2	60	薄壁复杂	高	中
流变射出成形	0.7~1.2	0~1	30	薄壁复杂	中	中
压力成形	0.7~1.2	<1	180	薄壁复杂	高	中

与多数金属材料不同, 镁合金通过选择合适的组织结构与形变温度可获得良好的超塑性, 可在应变速率大于 0.01 s^{-1} 下获得高达100%以上的伸长率, 实现薄壁精密结构的精确成形。MB26镁合金在 $1.67 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 应变速率与 $250 \sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下具有良好的超塑性; 当温度升至 $350 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时伸长率可高达520%, 在 $1.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 应变速率与 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下伸长率可达1450%。图6为镁合金超塑性成形断后伸长率的实物示意图。

对于高弹性模量、高比刚度、高力学性能镁合金制件, 可采用粉末成形工艺制备, 主要分为快速凝固粉末冶金技术与喷射沉积技术^[40]。快凝粉末冶金技术(PS/PM)通过快凝制备RS粉末, 再通过粉末固结制成坯料, 经塑性变形制得。Mg-Zn、Mg-Al、Mg-Ag、Mg-Ca和Mg-RE系镁合金采用RS/PM法制备的抗拉强度均高于500 MPa, AZ91镁合金采用RS/PM法制备后抗拉强度由313 MPa增至517 MPa, 屈服强度由226 MPa增至457 MPa, 采用该工艺方法制备的超高强镁合金抗拉强度可高达935 MPa^[41-42]。喷射沉积(图7)采用高压惰性气体雾化合金熔体, 形成液滴喷射流直接喷到水冷或其他冷却基体上, 经过不断撞击、聚结、凝固形成大块沉积物, 再对其进行锻造、挤压或轧制。喷射沉积所制备的沉淀坯料具有冷速高、材料氧化少、力学性能高的工艺特性, 与普通铸锭相比, 抗拉与屈服强度可分别提高17%与27.8%, 铸锭内部晶粒细小、组织均匀, 伸长率可增加8.5%以上。采用喷射沉积技术制备的镁基工程合金的力学性能见表12。

除上述加工工艺外, 镁合金较为成熟的加工成形技术还包括大塑性成形技术、等径角挤压技术、高压扭转技术、搅拌摩擦加工技术与累积轧制技术^[48]。大塑性成形技术SPD可直接将材料内部组织细化至亚微米乃至纳米级, 晶粒细化效果显著, 可分为等通道转角挤压与累积叠轧。等径角挤压ECAP具有两个截面相同的通道模具, 材料在挤压作用下经过两个通道的转角处(多为 90° 、 120°)产生大剪切塑性变形, 经多次重复挤压可获得较高的应变量^[49]。高压扭转HPT可细化材料组织并改善材料性能。由于扭转时距中心距离有所差异, 材料内部各区域的晶粒细化程度略有差异^[50]。搅拌摩擦加工FSP在搅拌头剧烈作用下可产生剧烈的塑性变形, 实现材料晶粒细化、微观组织均匀化与致密化。累积轧制对板材进行裁剪、堆垛、轧制、再裁剪, 并多次重复循环, 以获得所需的累积应变变量, 具有与ECAE相当的晶粒细化能力, 轧制次数越多, 材料内部组织越均匀^[51]。

在镁合金的加工过程中, 不可避免地将产生一些加工碎屑与边角料。为了实现变废为宝, 可将石膏浆

料渗透到发泡聚氨酯棉内部, 再通过加热燃烧去除掉发泡聚氨酯, 得到多孔性石膏模具。在石膏模具烘烤焙烧后, 对其抽真空利用压力将镁合金熔体渗透到多孔性石膏模具内, 采用喷淋与震动破碎清除石膏后即可获得具有连通孔洞的发泡镁合金材料, 此工艺制备的发泡镁合金材料可广泛应用于建材、装饰等行业, 整个工艺制备过程见图8。

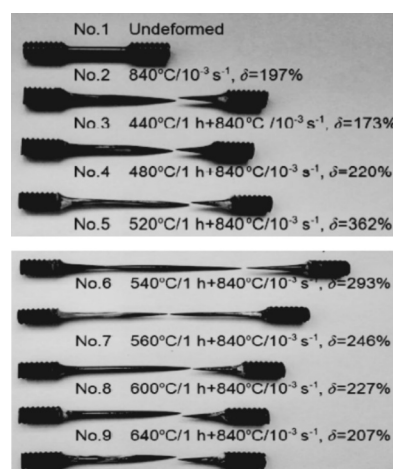


图6 镁合金超塑性成形断后伸长率

Fig. 6 Fracture elongation of magnesium alloy after superplastic forming

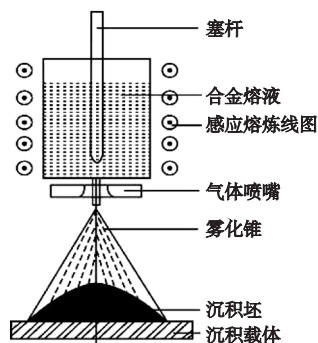


图7 镁合金喷射沉积技术原理图

Fig. 7 Spray deposition technology schematic of magnesium alloy

表12 喷射沉积制备镁基工程合金的力学性能
Table 12 Mechanical properties of magnesium-based engineering alloys prepared by spray deposition

合金	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$\delta/\%$
Mg-8.4Al-0.2Zr	351	253	18
Mg-5.6Zn-0.3Zr	354	303	14
QE22	350	290	10
Mg-7Al-1.5Zn-4.5Ca-1.0RE	480	435	5
Mg-8.5Al-0.6Zn-2.0Ca-0.2Mn	365	305	9.5

5 镁合金应用评价研究现状及发展趋势

镁合金的应用评价主要指熔炼防护、热处理与表面防护^[52]。镁合金在熔炼过程中的防护主要是采用CO₂、SO₂与含F气体(SF₆、HFC-134a四氟乙烷、Fluorinated Ketones氟化酮)等反应性气体进行保护,在选用SF₆进行防护时可选用容积泵GDP减少其用量;选用Ar等惰性气体防护时,常选用RJ系列防护熔剂,以RJ-2与上海交大研发的JDMF为典型代表,可在熔炼过程形成熔剂-气体复合防护^[53]。镁合金熔炼也可采用合金元素进行防护,一般常选用Ca、Be、Zn与RE元素,添加Ca、RE可形成致密的CaO与RE₂O₃氧化膜,添加Be、Zn可形成致密的BeO和MgZn覆盖层,起到良好的阻燃效果。与铝合金类似,镁合金可选用C₂Cl₆、MgCO₃与CaCO₃进行精炼,添加MgCO₃与CaCO₃后,精炼过程产生的CO₂可起到良好的排气与除渣效果。含Al镁合金一般常使用过热处理法与炭素材料添加法进行变质处理,其他镁合金常添加Zr元素作变质处理。德国亚琛工大铸造研究所开发出了一套集熔炼与压铸为一体的封闭式生产工艺(图9),可实现熔炼与浇注过程的双重保护。镁合金熔炼变质防护未来发展重点将会是:(1)研制出集熔炼防护、晶粒细化、精炼变质与自动浇注一体化的自动封闭连续化生产工艺装备,实现对镁合金熔炼过程的全方位防护;(2)开发出具有普适性的镁合金精炼、变质工艺,通过合金熔体纯净化与晶粒细化提高合金力学性能;(3)开发出实用性无污染镁合金熔炼浇注防护工艺,降低镁合金批产成本;(4)针对航空航天、汽车、3C行业高强韧镁合金材料需求,开发出镁合金专用的熔炼防护工艺装备。

采用合适的热处理工艺可细化镁合金的晶粒、调控相结构组成,获得良好的塑韧性;改善强化相的结构、尺寸、形态、浓度与分布,提高材料力学性能^[54]。未来镁合金热处理将着重优化现有工艺进一步提高材料的强度与塑性,研究镁合金热处理过程强化相析出的组织结构、尺寸与分布演变规律,系统地分析合金元素综合添加对热处理微观组织与力学性能的影响规律与作用机制。

镁合金耐腐蚀性、耐磨性差,常通过表面防护以提高其耐蚀耐磨与表层力学性能,常用的表面防护工艺主要有化学氧化(转化)膜处理、阳极氧化处理、微弧氧化处理、电/化学镀处理、热喷涂、物理气相沉积、化学气相沉积、高能离子注入、热扩渗铝方法、溶胶-凝胶技术、金属表面协和涂层技术等^[55-57]。

化学转化可通过化学反应在金属材料表面生成金属胶状物或盐膜,投资少且操作简便,主要分为铬酸盐系、磷酸盐系、有机酸系、高锰酸盐系与氟锆酸盐

系等。当前主要以铬酐酸与重铬酸盐化学转化为主,化学转化膜的耐蚀性主要取决于膜层的厚度与膜层中的铬元素含量,典型工艺为Dow公司的Dow7工艺,Sharma A K针对Mg-Li合金制备得到了8~11 μm铬酸盐膜^[58]。由于铬酸盐中Cr⁶⁺对环境存在污染,目前使用量不断减少。当前镁合金化学转化多选用无铬化学与稀土化学转化膜工艺,表13所示为镁合金常用化学转化膜的工艺参数。与化学转化膜相比,阳极氧化处理除表层氧化膜外,还含有电解液或其他元素沉积在金属材料表面的氧化膜,阳极为镁合金,阴极多为不锈钢、铁、镍。镁合金的阳极氧化早期多选用含Cr元素的Dow17、Cr-22工艺,后期选用以磷酸盐、高锰酸盐、可溶性硅酸盐、硫酸盐、氢氧化物和氟化物为主的无铬阳极氧化处理工艺(例如HAE工艺、MAGOXID与NEW型无铬电解液)。镁合金阳极氧化层分为致密内膜层与多孔型外膜层,一般需进行着色和封闭处理,表14为镁合金常用的阳极氧化工艺参数。以纳米材料和其他低维度非平衡材料为基础,可通过特定的加工技术在镁合金表面形成一层纳米化的表层膜,或直接在镁合金表面形成纳米结构涂层,起到优异的表面防护效果。日本Mazda公司采用该技术在镁合金表面形成了50 nm粒状的S-Al₂CuMg纳米相与针状S-Al₂CuMg相,已广泛应用在汽车发动机气缸衬套等部件。

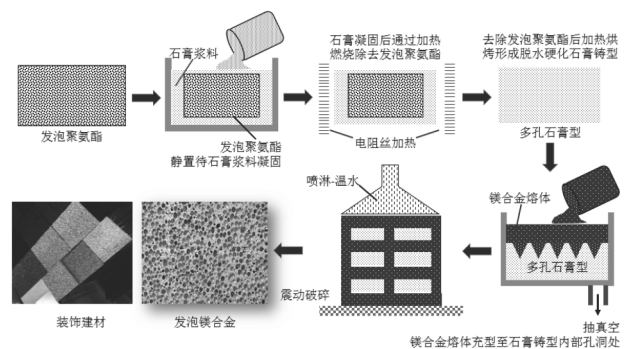


图8 发泡镁合金制备工艺流程

Fig. 8 Schematic diagram of process flow for preparing foamed magnesium alloy

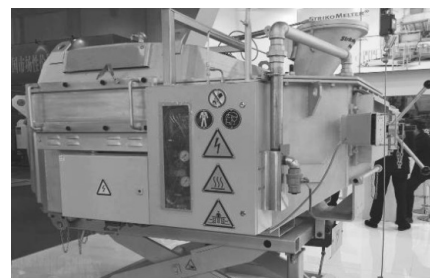


图9 镁合金熔炼压铸防护工艺装备

Fig. 9 Smelting and die-casting protective equipment of magnesium alloy

镁合金可采用电镀工艺在表层形成致密镀层, 工艺流程为清洗→侵蚀→活化→浸锌→氰化镀铜→电镀, 多选用Cu与Cu-Ni-Cr镀层。化学镀是利用金属盐与还原剂在镀液中进行氧化还原反应, 主要以Ni-P镀层为主, 镁合金在电/化学镀时在表面极易形成氧化膜, 阻碍沉积金属与镁合金形成金属-金属键, 可先采用化学转化在表层镀镍, 再进行电/化学镀, 一般多采用清洗→除油→碱洗→酸蚀→碱活化→碱性化学预镀镍→酸性化学镀镍的工艺流程。镁合金的物理气相沉积(PVD)表面防护工艺主要包括真空蒸镀、溅射镀膜和离子镀膜、电子束物理气相沉积EB-PVD, 在镁合金表面采用PVD技术制备Cr与CrN多层膜层, 可显著改善合金的耐磨性能, PVD制备工艺成本昂贵, 且制备温度一般多为450~550℃, 远高于镁合金的稳定化温度, 故实际工业生产中采用较少。

热喷涂通过火焰、电弧或等离子体热源可将线状或粉状原料加热至半熔化/熔化态, 以高速熔滴喷在

属基体表面, 强化材料的耐磨与耐蚀性能, 镁合金多选用Al元素形成致密的 β -Mg₁₇Al₁₂涂层, 热喷涂由于成形时间短、喷射速度极高、涂层表面的孔隙率较高, 后期还需经激光熔覆、密封处理、热压、阳极电镀等处理以提高涂层的致密度^[59]。Sulzer Metco公司开发出了Protal激光辅助热喷涂工艺, 可将镁合金的表面清理与热喷涂结合在一起, 已在气轮机叶片、电机零件等制件广泛应用。当镁合金需要短时腐蚀防护时, 可采用环氧树脂、聚氨酯、橡胶、油脂、油漆、沥青等有机材料, 起屏蔽、钝化缓蚀与电化学保护, 但其耐磨性较差, 且在高温环境下易剥落。对于形状结构简单的镁合金制件, 还可采用离子注入表面防护工艺, 离子注入在10~100 kV静电场和高真空环境下, 经加速的高能离子高速冲击注入金属材料内部, 注入深度与离子能量、种类和基体状态息息相关, 离子在金属材料内部的置换或间隙位置分布, 可形成大量的亚稳相与沉淀强化相, 提高镁合金的耐蚀性能。近年来, 在

表13 镁合金化学转化膜工艺参数

Table 13 Chemical conversion coating process parameters of magnesium alloys

溶液组成	工艺条件
90.0 g·L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ , 40.0 g·L ⁻¹ MnSO ₄ , 40.0 g·L ⁻¹ MgSO ₄ , 1~2 g·L ⁻¹ KF	温度: 55~90℃, 时间: 2~3 h, 连续搅拌、过滤
13.5 g·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ , 27.0 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , 3~5 g·L ⁻¹ NaHF ₂	温度: 50~60℃, pH值: 5~7, 浸渍: 20~50 min, 水洗、干燥
100.0 g·L ⁻¹ Na ₃ PO ₄ , 10~50 g·L ⁻¹ KMnO ₄	温度: 20~60℃, pH值: 3.0~3.5, 去离子水浸渍: 3~10 min, 水洗、干燥
1~20 g·L ⁻¹ 碱金属离子, 1~50 g·L ⁻¹ 多聚磷酸根离子, 0.1~20 g·L ⁻¹ 硼酸根离子, 0.5~1.0 g·L ⁻¹ 表面活性剂	温度: 40~70℃, pH值: 8~11, 浸渍: 2~15 min, 水洗、干燥
0.01~0.50 g·L ⁻¹ Zr ⁴⁺ , 0.08~0.13 g·L ⁻¹ Ca ²⁺ , 0.01~0.60 g·L ⁻¹ F ⁻	温度: 25~60℃, pH值: 2~5, 浸渍、溅射、水洗、干燥

表14 镁合金阳极氧化工艺参数

Table 14 Anodizing process parameters of magnesium alloys

工艺	溶液组成	处理条件	膜的性质
Dow17	225~450 g·L ⁻¹ NH ₄ HF ₂ , 50~125 g·L ⁻¹ Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·H ₂ O, 50~110 mL·L ⁻¹ H ₃ PO ₄ (85%)	温度: 70~80℃, 电流密度: 0.5~5.0 A (dm ⁻² (AC)), 薄膜-电压: 65~70 V, 时间: 4~5 min; 厚膜-电压: 90~100 V, 时间: 25 min	膜厚6~30 μm, 呈暗绿色复合膜
Cr-22	25 g·L ⁻¹ Cr ₂ O ₃ , 25 mL·L ⁻¹ HF (50%), 50 g·L ⁻¹ H ₃ PO ₄ (85%), 160~80 mL·L ⁻¹ NH ₄ OH (30%)	温度: 75~95℃, 电流密度: 16 mA·cm ⁻² (AC), 电压: 350 V	无光泽的深绿色膜
HAE	35 g·L ⁻¹ KF, 35 g·L ⁻¹ Na ₃ PO ₄ , 35 g·L ⁻¹ Al(OH) ₃ , 165 g·L ⁻¹ KOH, 20 g·L ⁻¹ K ₂ MnO ₄ 或KMnO ₄	温度: ≤80℃, 电流密度: 1.5~2.5 A (dm ⁻² (AC)), 薄膜-电压: 65~70 V, 时间: 7~10 min; 厚膜-电压: 80~90 V, 时间: 60~90 min	膜厚5~40 μm, 呈棕黄色的氧化膜
Manodyz	250~300 g·L ⁻¹ KOH, 25~45 g·L ⁻¹ Na ₂ SiO ₃ , 2~5 g·L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH	温度: 77~93℃, 电流密度: 20~32 mA·cm ⁻² 电压: 4~8 V	无光泽的白色软膜
Flussal	450 g·L ⁻¹ NH ₄ F, 25 g·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ HPO ₄	温度: 20~25℃, 电流密度: 48~100 mA·cm ⁻² (AC较好), 电压: 190 V	无光泽的白色硬膜
Sharma	25 g·L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ , 25 g·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄	pH值: 5.5, 温度: (24±1)℃, 时间: 60 min, 电流密度: 0.8~2.4 mA·cm ⁻² , 电压密度: 1.2~3.6 mV·cm ⁻²	黑色膜

离子注入的基础上又发展出了加弧辉光等离子表面防护工艺,通过引弧电极引燃电弧,可在金属材料表面形成高温、高压、高电流密度、高速等离子体阴极弧斑,改善镁合金的表层强度。镁合金的激光防护主要包括激光表面重熔、激光表面合金化、激光熔覆、激光多层熔覆等工艺,激光防护可在金属材料表面实现快速熔化、凝固,而保持金属基体材料性能不变。Mg-Li、Mg-Zr系合金已广泛采用激光表面重熔工艺进行表面防护,对AZ91和WE54合金采用激光熔覆在表面生成AlSi30涂层后,体积磨损量分别减少了38%与57%。考虑到离子注入、激光处理后的镁合金制件存在表面残余应力大、防护作用面积有限等缺陷,近年来发展了HIP技术,可在镁合金表面获得晶粒细化、成分均匀的表面防护涂层。对于镁合金表面渗层处理而言,目前主要还是采用离子渗氮技术,可显著提高其耐蚀、耐磨性能。

尽管当前镁合金可选用多种表面防护工艺,但综合制备成本、操作简便性与防护效果来看,微弧氧化仍是目前应用最为广泛的防护工艺,根据控制方式可分为恒定电压微弧氧化与恒定电流微弧氧化,一般多选用恒定电流制备工艺。微弧氧化制备流程为首先在金属材料表面形成氧化膜,随后氧化膜被击穿发生等离子体微弧放电,氧化膜在放电作用下进一步向材料内部渗透,最终达到氧化膜层的氧化、熔融与凝固平稳状态,其制备工序一般为:去油处理→微弧氧化处理→清洗→热水封闭→吹干或晾干。在镁合金微弧氧化领域,国内的北京航空材料研究院、北京师范大学、哈尔滨环亚微弧技术公司、兵工52所宁波分所、北京有色金属研究院与西安理工大学等开展的研究工作较为显著,所研制的微弧氧化制备工艺已广泛应用于镁合金汽车发动机罩盖、箱体、踏板、轮毂、方向盘、座椅与3C壳体等部件。未来镁合金表面防护工艺的发展将重点开展综合性防护工艺的研究,对于阳极氧化、微弧氧化、喷涂等多孔型防护涂层而言,将着重加强对其密封材料与后处理工艺的研究,同时也将加大对稀土元素改善电解液的作用机制与工艺效果研究,注重开展新型环保型表面防护工艺在镁合金材料领域的应用尝试。

参考文献:

- [1] SHAO HY, HE LQ, LIN HJ, et al. Progress and trends in magnesium-based materials for energy-storage research: a review[J]. Energy Technology, 2018, 6 (3): 445-458.
- [2] 向群, 屈伟平. 镁合金的发展趋势[J]. 冶金丛刊, 2004, 153 (5): 35-38.
- [3] 赵琛, 陈云霞, 李中兵. 轻量化材料镁合金在汽车上的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2011 (7): 54-57.
- [4] 罗思东. 镁合金在汽车上的开发与应用[J]. 汽车工艺与材料, 2004 (6): 38-41.
- [5] 祁庆璐, 刘勇兵, 杨晓红. 镁合金的研究及其在汽车工业中的应用与展望[J]. 汽车工程, 2002, 24 (2): 94-100.
- [6] 刘倩, 单忠德. 镁合金在汽车工业中的应用现状与发展趋势[J]. 铸造技术, 2007, 28 (12): 1668-1671.

6 镁合金未来发展方向

近年来,随着镁合金材料应用范围的不断拓展,未来镁合金的研究发展热点将集中在以下四个方向。

(1) 大规模高强高韧镁合金材料制备:采用合金化、晶粒细化、熔体净化、熔体阻燃防护、稀土元素添加等工艺来完成大规模镁合金坯料的制备,提高现有镁合金材料的机械强度与塑性,拓宽镁合金在航空航天、汽车与3C行业的应用范围。

(2) 耐热镁合金材料性能提升:随着“两机专项”国家重点扶持项目的不断实施,航空发动机、燃气轮机冷端与传动系统防护部件对低密度、高耐热金属材料的需求日益扩大;随着航空发动机推重比技术指标要求的不断提高,耐热镁合金材料400℃长时服役下应向着抗拉强度大于220 MPa,伸长率高于5%方向不断发展。

(3) 镁基复合材料、贮氢材料与块体非晶材料:镁合金具有优越的与颗粒物质及陶瓷粒子相结合的能力,通过添加SiC、Al₂O₃、ZrO₂、BN或石墨烯等增强相,可显著提高基体镁合金材料的力学性能;镁元素具有优异的贮氢能力,Mg₂Ni材料的理论放电能力为1 000 mA·h/g,约是LaNi₅的2.7倍,通过机械合金化法制备的Mg-Mg_{1.95}Y_{0.005}Ni_{0.92}Al_{0.08}室温下即具有良好的充放电反应能力,可为新能源汽车的发展奠定材料制备基础;选用合金元素多于3种,元素原子尺寸差大于12%制备的Mg-Y-Ni、Mg-Y-Cu等块体非晶材料抗拉强度高达800 MPa以上,制备的Mg-Ca-Al、Mg-Ca-Ni、Mg-Y-Mm等镁基非晶合金具备极佳的耐蚀性能,是未来镁合金材料发展的重点方向之一。

(4) 镁合金复合化表面防护工艺:目前限制镁合金大范围应用的主要原因就在于镁合金的耐蚀性、耐磨性差,选用单一的表面防护工艺总存在着表层防护的不足与弊端,因此需开发出经济型、环保型的镁合金表面防护技术,进一步研究镁合金表面涂层的形成过程、组织结构、耐蚀性能与防护工艺之间的影响规律及作用机制,探索出适宜于无污染、低成本、批量化生产的镁合金复合表面防护工艺。

- [7] 王鹏程. 国内汽车发动机及其关键部件的轻量化[J]. 汽车工艺与材料, 2007 (1): 5-6.
- [8] 刘正, 王中光, 王越, 等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 1999 (5): 1-8.
- [9] 周恂武, 庄厚龙, 刘金水, 等. 镁合金材料的研究进展与发展趋势[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2004, 25 (3): 14-18.
- [10] 刘芳. 镁产业发展现状及发展趋势分析[J]. 热加工工艺, 2014, 43 (12): 21-28.
- [11] 王桃芬, 王冬青. 镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 中国材料科技与设备, 2008 (2): 29-31.
- [12] 黄晓艳, 周宏. 压铸镁合金的现状与发展趋势[J]. 第十届全国特种铸造及有色合金学术年会暨第四届全国铸造复合材料学术年会, 福州, 2004: 235-238.
- [13] 杨少锋, 王再友. 压铸镁合金的研究进展及发展趋势[J]. 材料工程, 2013 (11): 81-88.
- [14] 苏再军, 杨树忠, 晋建, 等. 压铸稀土镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 热加工工艺, 2016, 45 (9): 15-19.
- [15] 郭径, 叶兵, 吴玉娟, 等. 高强韧压铸镁合金的研究现状和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39 (3): 254-260.
- [16] 马健, 郭学锋, 王英, 等. 微量Y对Mg-5Sn-1Si镁合金组织的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48 (12): 34-39.
- [17] 朱利敏, 李全安, 张清, 等. Sm对Mg-8Gd-0.5Zr合金热压缩行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2019 (4): 1-7.
- [18] 辛明德, 吉泽升. 稀土元素在铸造镁合金中应用的研究现状及其发展趋势[J]. 中国稀土学报, 2010, 28 (6): 643-653.
- [19] 王军, 朱秀荣, 徐永东, 等. 稀土Ce和Y对AZ80镁合金的组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24 (1): 25-35.
- [20] 赵源华, 陈云贵, 赵冬, 等. La和Nd复合添加对AZ91镁合金铸态组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 29 (8): 1471-1474.
- [21] 肖代红, 黄柏云. 钬对AZ91镁合金铸态组织与力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2008, 26 (1): 78-81.
- [22] LASER T, HARTIG C, NURNBERG M, et al. The influence of calcium and cerium mischmetal on the microstructural evolution of Mg-3Al-1Zn during extrusion and resulting mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2008, 56 (12): 2791-2798.
- [23] 苏再军, 黄艳香, 刘楚明, 等. 铸造稀土镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35 (10): 1047-1051.
- [24] 宋佩维. 耐热镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版), 2017, 33 (4): 5-11.
- [25] SHI F, WANG C Q, ZHANG Z M. Microstructures, corrosion and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Y-(Gd) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, (25): 2172-2180.
- [26] 梁维中, 吉泽升, 左锋, 等. 耐热镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 2003 (2): 39-41.
- [27] 李杰华, 杨光显. 耐热铸造镁合金的研究现状及其发展趋势[J]. 中国铸造装备与技术, 2007 (2): 2-6.
- [28] 陈振华. 耐热镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 29-42.
- [29] YANG M B, PAN F S, SHEN J, et al. Comparison of Sb and Sr on modification and refinement of Mg₂Si phase in AZ61-0.7Si magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 287-292.
- [30] BAI Y, FANG C F, HAO H, et al. Effects of yttrium on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Cu-Zr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 357-360.
- [31] 陈胜迁, 宋新华, 陈立. Mg-Zn-Sm合金的微观组织与力学、腐蚀性能研究[J]. 稀土, 2017, 38 (1): 108-113.
- [32] 邱垂泓, 杨智超. 镁合金成形技术的发展趋势[J]. 铸造工程, 2001 (3): 24-26.
- [33] 李勇, 程汉湘. 阻尼镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 电工材料, 2016 (5): 33-37.
- [34] 王敬丰, 赵亮, 胡耀波, 等. 阻尼镁合金的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2008, 22 (7): 103-105.
- [35] 万迪庆, 叶舒婷, 胡荧琳, 等. 平衡镁合金阻尼及力学性能研究进展及展望[J]. 铸造, 2018, 67 (3): 219-224.
- [36] 杨潇然. 镁合金生物材料的研究现状与发展趋势[J]. 科学技术, 2012 (11): 60-61.
- [37] 邹灿, 吴星荣. 镁合金加工技术的现状和发展趋势[J]. 科技信息, 2010 (34): 348-349.
- [38] 王建军, 王智民. 铸造镁合金成形工艺现状与发展趋势[J]. 中国铸造装备与技术, 2005 (5): 4-8.
- [39] 梁艳, 黄晓锋, 王韬, 等. 高强镁合金的研究状况及发展趋势[J]. 中国铸造装备与技术, 2009 (1): 8-12.
- [40] 王崇林, 王宣, 唐泽洪, 等. 陶瓷颗粒增强镁合金研究现状与发展趋势[J]. 内江学报, 2019 (4): 93-96.
- [41] WU Y W, WU K, NIE K B, et al. Damping capacities and tensile properties in Grp/AZ91 and SiC_p/Grp/AZ91 magnesium matrix composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527 (29): 7873-7877.
- [42] HU B, PENG L, POWELL B R, et al. Interfacial and fracture behavior of short-fibers reinforced AE44 based magnesium matrix composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 504 (2): 527-534.
- [43] 刘楚明, 郑梁, 王松涛, 等. 高强变形镁合金研究现状与发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2012 (1): 8-12.
- [44] 周桂云. 挤压铸造技术在汽车镁合金零件中的应用和发展趋势[J]. 铸造工程, 2017 (5): 1-4.
- [45] 蒋德平. 挤压铸造高强韧镁合金材料研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [46] 黄志伟, 陈明, 花泽荟, 等. 镁合金挤压铸造凝固过程数值模拟[J]. 精密成形工程, 2013, 5 (2): 31-35.

- [47] 曾大本, 李培杰. 镁合金压铸业现状及发展趋势 [J]. 铸造, 2000, 49 (12) : 871-874.
- [48] 许斯洋, 李继忠, 丁桦. 镁及镁合金剧烈塑性变形研究及发展趋势 [J]. 材料与冶金学报, 2015, 14 (4) : 305-310.
- [49] 李继忠, 丁桦. 镁及镁合金等通道转角挤压研究进展及发展趋势 [J]. 材料与冶金学报, 2011, 10 (1) : 39-45.
- [50] 陈振华, 刘俊伟, 陈鼎, 等. 镁合金超塑性的变形机理、研究现状及发展趋势 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18 (2) : 193-202.
- [51] 尉胤红, 王渠东, 刘满平, 等. 镁合金超塑性的研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2002, 16 (9) : 20-23.
- [52] 张泷, 唐靖林, 曾大本. 镁合金熔炼阻燃技术进展及发展趋势 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (10) : 930-934.
- [53] 张诗昌, 段汉桥, 蔡启舟, 等. 镁合金的熔炼工艺现状及发展趋势 [J]. 特种铸造及有色合金, 2000 (6) : 51-54.
- [54] 陈先华, 刘娟, 张志华, 等. 镁合金热处理的研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2011, 25 (12) : 142-145.
- [55] 樊昱, 吴国华, 高洪涛, 等. 镁合金腐蚀的研究现状及发展趋势 [J]. 铸造技术, 2004, 25 (12) : 941-944.
- [56] 周林, 杨素媛. 镁合金表面防腐技术的研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32 (5) : 98-102.
- [57] 张勇, 张泰峰, 赵维义, 等. 镁合金表面处理技术现状和发展趋势 [J]. 青岛理工大学学报, 2010, 31 (4) : 111-116.
- [58] 梁春林, 刘宜汉, 韩变华, 等. 镁合金表面处理研究现状及发展趋势 [J]. 表面技术, 2006, 35 (6) : 58-64.
- [59] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势 [J]. 表面技术, 2003, 32 (2) : 1-5.

Research Status and Development Trend of Magnesium Alloys

FAN Zhen-zhong^{1,2}, CHEN Jun-zhou^{1,2}, LU Zheng^{1,2}, XIONG Yan-cai¹

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Advanced Engineering Technology and Application Research Center of Aluminum Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

This paper provides an overview on the characteristics, material classification and application status of magnesium alloys at home and abroad, with emphasis on the typical application, material research status and development trend, processing technology research status and development trend, application evaluation status and development trend of magnesium alloy materials. The paper also summarizes the preparation technology, microstructure, mechanical properties and smelting protection, surface protection and application technology of magnesium alloys, and briefly reviews the technology development and product application status of magnesium alloys. Finally, the future development direction and problems to be solved urgently are forecast.

Key words:

magnesium alloy; research status; development trend; surface protection; microstructure; mechanical properties

(编辑: 张金, zj@foundryworld.com)