

# Mg 合金的最新发展及应用前景 \*

曾荣昌 柯伟 徐永波 韩恩厚 朱自勇

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 分析了当前 Mg 及 Mg 合金的发展状况及趋势, 简要介绍了 Mg 合金及其合金化的特点、常见种类及其使用范围和成分、组织及力学性能特征; 着重阐述了 Mg 合金的腐蚀问题及其防护方法; 并详细介绍和讨论了 Mg 合金在电脑和汽车工业上的应用状况及发展前景; 最后, 对 Mg 合金研究的有关问题提出了一些建议。

**关键词** Mg 合金, 腐蚀, 防护, 汽车工业

中图分类号 TG146.2, TG174 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)07-0673-13

## RECENT DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MAGNESIUM ALLOYS

ZENG Rongchang, KE Wei, XU Yongbo, HAN Enhou, ZHU Ziyong

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZENG Rongchang, senior engineer, Tel: (024)23915895, Fax: (024)23894149.

E-mail: rczeng@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 2001-02-15, in revised form 2001-03-05

**ABSTRACT** Based on the present and developmental situations, the characteristics, alloying elements, types, and compositions, structures and mechanic behaviors of magnesium alloys are introduced. And the corrosion problems of Mg alloys and their methods of protection are detailed. Then the present and developmental applications in automotive industry are also discussed. Finally, some suggestions for research on magnesium alloys are put forward.

**KEY WORDS** magnesium alloy, corrosion, protection, automotive industry

Mg 于 1755 年被发现, 1808 年 Davey 将 Mg 分离出来, 1852 年 Bunsen 建成了电解熔融 MgCl<sub>2</sub> 的实验室<sup>[1,2]</sup>。在 1886 年德国就开始生产 Mg, 但在 1900 年以前, 全世界 Mg 产量仅有 10 t。1915 年上升到 350 t, 第一次世界大战的最后一年 Mg 产量猛增到 3000 t, 在 1920 年回落到仅 330 t。在第二次世界大战的影响下, 1939 年的 Mg 产量达到 32,000 t, 产量几乎增长了近 10 倍, 但在 40 年代末期又回落了<sup>[3]</sup>。

Mg 在地壳中的储藏量丰富, 其蕴藏量为 2.7%<sup>[4]</sup>, 仅次于 Al 和 Fe 而占第 3 位。在大多数国家都能发现 Mg 矿石, 已知含 Mg 矿多达 60 余种, 其中有工业价值的有菱镁矿 (MgCO<sub>3</sub>)、白云石 (MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>) 和光卤石 (MgCl<sub>2</sub>·KCl·6H<sub>2</sub>O) 等 (见表 1)。海水中也含有丰富的 Mg, 含量为 0.13%<sup>[6]</sup>, 为人类提供了取之不尽的 Mg 资源。中国是世界上 Mg 资源最丰富的国家之一, 白云石

矿产丰富, 辽宁大石桥一带的菱镁矿储量占世界的 60% 以上, 矿石品位高达 40%。

表 1 含 Mg 的主要矿物<sup>[5]</sup>  
Table 1 Main magnesium ores<sup>[5]</sup>

Ore	Composition	Content of Mg mass fraction, %
Periclase	MgO	60
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	41
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	28
Olivine	(MgFe)SiO <sub>4</sub>	28
Serpentine	3MgO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	26
Sea water	3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O solution	23
Kiesrite	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	17
Dolomite	MgCO <sub>3</sub> ·CaCO <sub>3</sub>	13
Carnellite	MgCl <sub>2</sub> ·KCl·6H <sub>2</sub> O	9
Kainite	MgSO <sub>4</sub> ·KCl·3H <sub>2</sub> O	9
Brine	NaCl·KCl·MgCl <sub>2</sub>	0.7—3.0
Talc	3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O solution	0.13

\* 收到初稿日期: 2001-02-15, 收到修改稿日期: 2001-03-05

作者简介: 曾荣昌, 男, 1964 年生, 高级工程师, 博士生

自 1944 年国际镁协会 (IMA) 在美国召开首届国际 Mg 年会以来, 到 2000 年已是第 57 次年会。旨在开展与 Mg 产业相关的学术活动、推进调查和研究、进行情报交流。如: 40 届 (1983) 在美国达顿 (Dayton)<sup>[7]</sup>, 44 届 (1987) 在日本东京都<sup>[8]</sup>, 47 届 (1990) 在法国戛纳 (Cannes)<sup>[9]</sup>, 48 届 (1991) 在加拿大魁北克市 (Quebec City)<sup>[10]</sup>, 49 届 (1992) 在美国芝加哥 (Chicago)<sup>[11]</sup>, 53 届 (1996) 在日本宇部市 (Ube City)<sup>[12]</sup>, 54 届 (1997) 在以色列死海 (Dead Sea), 55 届 (1998) 在美国加州圣地亚哥 (San Diego)<sup>[13]</sup>, 56 届 (1999) 在意大利罗马 (Rome City)<sup>[8]</sup> 举行。另外, 还有各种行业和地区召开的有关 Mg 的会议, 如 Mg 汽车会议<sup>[14]</sup>, 矿物、金属和材料学会 (TMS)Mg 技术会议<sup>[15]</sup>, 欧洲 Mg 合金年会, Mg 科学和技术以色列国际会议<sup>[16]</sup> 等定期召开。

当前, 北美、欧洲和日本等发达国家加大投入进行 Mg 基轻质材料的开发与应用研究, 其中包括现有的商业化 Mg 合金、开发中的 Mg 合金和 Mg 基复合材料。Mg 合金应用和研究重点开始从宇航和兵工等领域扩展到民用高附加值产业 (如汽车、电脑、通信和家电等)。特别是近年来由于节能和环境保护的要求, 汽车将成为 Mg 合金应用的重要领域。文献 [16] 中 Cole 认为, 使用 Mg 合金结构件每部汽车有减重 150 kg 的潜力, 围绕 Mg 和 Mg 基轻质材料的开发, 争夺国际商业市场的竞争日趋激烈。

世界各国正在加大 Mg 及 Mg 合金的生产<sup>[17]</sup>。1999 年世界 Mg 的消耗在  $40 \times 10^4$  t 左右, 预期在 2005 年以前将达到  $55 \times 10^4$  t。Mg 合金公司 (MAC) 正在刚果投资  $5.14 \times 10^8$  美元, 建成一家世界上最大的年产  $6 \times 10^4$  t 压铸 Mg 合金厂, 并计划于 2003 年建成投产。加拿大魁北克的 Noranda's Asbestos Mg 项目将建设一个年产  $5.8 \times 10^4$  t 的冶炼厂, 计划于 2000 年下半年投产, 其中 60% 的产品将用于汽车工业。澳大利亚目前有 9 个 Mg 项目正在研究和发展建设中。Anaconda Nickel 公司宣布将在澳大利亚西部建设一个  $0.1 \times 10^4$  t 的 Mg 厂<sup>[18]</sup>。另外, 以色列、日本、德国、英国、荷兰、俄罗斯等国家也已完成建新厂或正在扩大已有工厂的生产能力。

中国 Mg 产量随市场、价格等的波动比较大。1998 年 Mg 产量达  $12 \times 10^4$  t, 其中  $2.15 \times 10^4$  t 供应国内市场, 其余销往国外。实际生产能力据估计达到  $16 \times 10^4$  t, 其中有 3 家工厂达到  $10^4$  t 以上, 还有 3 家达到 3000 t 以上, 另外有 50 多家 1000—2000 t 的冶炼厂<sup>[17]</sup>。

由于 Mg 合金的成分及组织结构, 其加工过程及腐蚀和力学性能有许多特点: 质量轻、刚性好、具有一定的耐腐蚀性和尺寸稳定性、抗冲击、耐磨、衰减性能好及易于回收。另外还有高的导热和导电性能、无磁性、屏蔽性好和无毒性的特点。影响 Mg 应用的主要问题有两个: 一个是 Mg

合金的腐蚀问题, 另一个是 Mg 的价格问题。Foley<sup>[15]</sup> 认为, 如果 Mg 的市场价格维持在 2.75—2.86 美元/kg, 则具有竞争性, 并可以保持 Mg 的正常增长速率。文献 [12] 中, Cole 根据原材料价格认为, 当 Mg:Al (价格比) 为 1.9:1 时, 在成本上 Mg 才能与 Al 具有竞争性。这是因为 Mg 厂建设投资比 Al 厂的大得多, 每吨 Mg 的生产能力则需投入 10,000 美元, 而 Al 只需 2,000 美元。巨额的资金回报负担将影响 Mg 的市场价格。事实上, 由于西方国家对 Mg 产品的反倾销, 目前我国 Mg 锭的市场价格甚至低于 Al 锭的市场价格, 以至于一些 Mg 厂处于亏损经营甚至倒闭状态, 只有少数 Mg 生产厂家能获得微利, 这种低迷的价格同样也制约着中国 Mg 的发展。

本文拟通过介绍 Mg 合金的基本情况和目前的研究发展状况, 以引起广大科技人员对 Mg 及 Mg 合金研究及应用的关注和参与。

## 1 Mg 合金的合金元素及其作用<sup>[19,20]</sup>

### 1.1 Al

Al 在固态 Mg 中具有较大的固溶度, 其极限固溶度为 12.7%, 而且随温度的降低显著减少, 在室温时的固溶度为 2.0% 左右。Al 可改善压铸件的可铸造性, 提高铸件强度。但是,  $Mg_{17}Al_{12}$  在晶界上析出会降低其抗蠕变性能。特别是在 AZ91 合金中,  $Mg_{17}Al_{12}$  析出量会达到很高。在铸造 Mg 合金中 Al 含量可达到 7%—9%, 而在变形 Mg 合金中 Al 含量一般控制在 3%—5%。

### 1.2 Zn

Zn 在 Mg 合金中的固溶度约为 6.2%, 其固溶度随温度的降低而显著减少。Zn 可以提高铸件的抗蠕变性能。Zn 含量大于 2.5% 时则对合金的防腐性能有负面影响。原则上 Zn 含量一般控制在 2% 以下。

### 1.3 Mn

在 Mg 中加入 Mn 对合金的机械性能影响不大, 但降低塑性。在 Mg 合金中加入 1%—2.5% Mn 的主要目的是提高合金的抗应力腐蚀倾向, 从而提高耐腐蚀性能和改善合金的焊接性能。Mn 略微提高合金的熔点, 在含 Al 的 Mg 合金中可形成  $MgFeMn$  化合物, 可提高 Mg 合金的耐热性。

### 1.4 Si

Si 可用于改善压铸件的热稳定性与抗蠕变性能。

### 1.5 Zr

Zr 可细化晶粒, 减少热裂倾向和提高机械性能和耐腐蚀性。在 Mg 合金中加入 0.5%—0.8% 的 Zr, 其细化晶粒效果最好。

### 1.6 Ca

Ca 可细化组织, 使蠕变抗力有所提高, 并进一步降低了成本。

### 1.7 稀土元素 [21]

稀土元素可显著提高 Mg 合金的耐热性、细化晶粒、减少显微疏松和热裂倾向,改善铸造性能和焊接性能,一般无应力腐蚀倾向,其耐蚀性不亚于其它 Mg 合金。常用的稀土元素有 Ce, La, Nd, Pr 和 Y 等。例如, Y 和 Nd 能细化晶粒,通过改变形变(滑移和孪生)机制,提高合金的韧性。

### 1.8 Fe, Ni, Cu, Co

这 4 种元素在 Mg 中的固溶度很小,在其浓度(质量分数)小于 0.2% 时就对 Mg 产生非常有害的影响,加速了 Mg 的腐蚀(见图 1)。

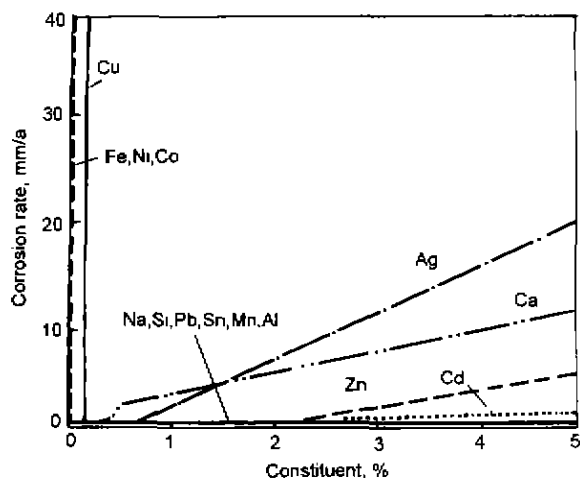


图 1 合金元素和有害金属对 Mg 的腐蚀速率的影响 [22]

Fig.1 Effect of alloying and contaminant metals on corrosion rates of Mg immersed in 3% NaCl solution [22]

### 2 Mg 合金的种类及用途

目前,国外在工业中应用较广的是压铸 Mg 合金,主要有以下 4 个系列: AZ 系列, Mg-Al-Zn; AM 系列, Mg-Al-Mn; AS 系列, Mg-Al-Si 和 AE 系列, Mg-Al-RE (RE 或 Mm(misch metal), 其构成比为: Ce 50%, La 25%, Nd 20%, Pr 5%)。

国外常用的典型压铸 Mg 合金的应用范围如下: AZ91 为最常用 Mg 合金,具有良好的铸造性能与最高的屈服强度,可用于任何形式的部件,如汽车座椅、变速箱外壳等; AM60 和 AM50 用于要求高延伸率和韧性、高抗弯曲性能的工件,如车轮、车门等; AS21 和 AS41 用于较高温度下的强度较高的部件; AE42 用于高温下高蠕变强度下的部件。

我国铸造 Mg 合金主要有 Mg-Zn-Zr, Mg-Zn-Zr-RE 和 Mg-Al-Zn 3 个系列。

### 3 Mg 合金的化学成分

目前,国际上倾向于采用美国材料试验协会使用的办法来标示 Mg 合金的化学成分。Mg 合金中合金元素代号见表 2。

Mg 合金牌号中的 2 位数字表示主要合金元素的名义成分(质量分数, %),其局限性是不能表示出有意添加的其它元素。由于这个原因,这种体系需要改进。后缀字母 A, B, C, D 和 E 等是指在成分和特定范围内纯度的变化。如 AZ91E 中 AZ 分别表示主要合金元素 Al 和 Zn,它们的名义成分分别为 9% 和 1%, E 表示该合金是含 9%Al 和 1%Zn Mg 合金系列的第 5 位。常用压铸 Mg 合金的化学成分见表 3。

表 2 Mg 合金中合金元素的代号 [23]

Table 2 Designations for magnesium alloys [23]

Designation	Element	Designation	Element	Designation	Element
A	Aluminium	K	Zirconium	S	Silicon
B	Bismuth	L	Lithium	T	Tin
C	Copper	M	Manganese	W	Yttrium
D	Cadmium	N	Nickel	Y	Antimony
E	Rare earth	P	Lead	Z	Zinc
F	Iron	Q	Silver		
H	Thorium	R	Chromium		

表 3 常用压铸 Mg 合金的化学成分 [24]

Table 3 Composition of die cast magnesium alloys [24]

Alloy	(mass fraction, %)								
	Al	Zn	Mn	RE	Si	Cu	Ni	Fe	Other
AZ91D	8.3—9.7	0.35—1.0	0.15—0.50	—	≤0.01	≤0.030	≤0.002	≤0.0050	≤0.02
AM60B	5.5—6.5	≤0.22	0.24—0.60	—	≤0.10	≤0.010	≤0.002	≤0.0050	≤0.02
AM50A	4.4—5.4	≤0.22	0.26—0.60	—	≤0.10	≤0.010	≤0.002	≤0.0040	≤0.02
AM20	1.7—2.5	≤0.20	≥0.20	—	≤0.05	≤0.008	≤0.001	≤0.0040	≤0.01
AS41B	3.5—5.0	≤0.12	0.35—0.70	—	0.50—1.50	≤0.020	≤0.002	≤0.0035	≤0.02
AS21	1.9—2.5	0.15—0.25	≥0.20	—	0.70—1.20	≤0.008	≤0.001	≤0.0040	≤0.01
AE42	3.6—4.4	≤0.20	≥0.10	2.0—3.0	—	≤0.040	≤0.001	≤0.0040	≤0.01

## 4 Mg合金的热处理

Mg合金的热处理和加工硬化状态采用与Al合金同样的系统来标示<sup>[25]</sup>。常用的回火有：T4，淬火+自然时效；T6，合金固溶处理+人工时效。另外，F为自由状态。

## 5 Mg合金的组织形态及细化

### 5.1 Mg合金的组织及形态

Mg合金成分的任何细微变化，都有可能改变其组织结构。合金元素（尤其是稀土元素RE或Mm）将会引起中间相结构的复杂变化，对Mg合金的组织性能产生很大的影响。

5.1.1 Mg-Al系合金的组织及形态 Mg-Al合金如AZ91D的组织为初生 $\alpha$ -Mg基体以及晶界共晶体，后者由 $\alpha$ -Mg相及 $\beta$ 相( $Mg_{17}Al_{12}$ )组成(见图2)<sup>[19]</sup>。Mg-Al-RE合金(如AE21, AE41)的典型组织为基体 $\alpha$ -Mg和中间相 $Al_4Mm$ 及 $Mg_{17}Al_{12}$ ，不存在三元Mg-Al-RE相<sup>[26]</sup>。 $Mg_{17}Al_{12}$ 相为bcc结构，其点阵常数 $a=1.05438\text{ nm}$ <sup>[27]</sup>； $Al_4Mm$ 的结构类似于 $Al_4Ce$ 化合物，具有体心正交结构，其点阵常数 $a=0.4395\text{ nm}$ ， $b=1.3025\text{ nm}$ ， $c=1.0092\text{ nm}$ <sup>[28]</sup>。

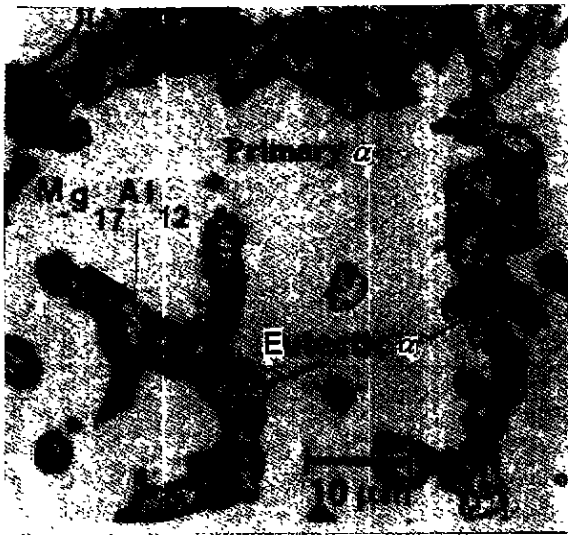


图2 压铸AZ91D Mg合金的组织<sup>[19]</sup>  
Fig.2 Microstructure of die cast AZ91D alloy<sup>[19]</sup>

Mg-RE系相图显示RE在Mg中形成有限固溶体，其合金由细小的 $Mg_3RE$ 和 $Mg_{12}RE$ 粒子沉淀强化。然而，在Mg-4Al-1.4RE(50%Ce, 25%La, 20%Nd, 3%Pr)的铸态组织里，因为Al的存在，RE与Al化合形成了 $Al_{11}RE_3$ 和 $Al_{10}RE_2Mn_7$ 两相，却没有与Mg形成Mg-RE或Mg-RE-Al相。这是由于Al在Mg基体里产生偏析，Al在晶界处的浓度估计要高于晶内2—4倍。X射线能谱仪(EDS)测试证实，在晶粒内部Al的含量为

1.5%—2.0%，而在不同的晶界处Al的含量在4%—7%之间变化。 $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$ 相或者是在晶界附近呈薄且平行的板条状(典型的有15—100 nm厚，0.25—0.50  $\mu\text{m}$ 长)，或者是在晶界上生长成较大的粒子(0.25—2.00  $\mu\text{m}$ )。在Mg基体基面上生长的板条状 $\beta$ 相具有如下位相关系： $(0001)_{Mg} \parallel (1\bar{1}0)_{\beta}$ 和 $[01\bar{1}0]_{Mg} \parallel [11\bar{2}]_{\beta}$ <sup>[29]</sup>。

在Mg-Al合金中加入Ca, RE可提高其耐热性，加入少量Mn可提高其耐蚀性。日本开发了一种新的耐热Mg合金(ACM522)，可在150—200  $^{\circ}\text{C}$ 范围使用。其成分为Mg-5Al-2Ca-2Mm-0.3Mn，组织为初生 $\alpha$ -Mg和在晶界分散着的黑色Al-Ce相粒子及浅色的由Al-Ca和Mg-Ca等相组成的化合物<sup>[30,31]</sup>。

5.1.2 Mg-Zn系合金的组织及形态 在Mg-9Zn二元合金中由共晶反应生成的离异共晶沉淀物主要为 $Mg_{51}Zn_{20}$ ，体心正交点阵，空间群 $Immm$ ，点阵常数 $a=1.4083\text{ nm}$ ， $b=1.4486\text{ nm}$ ， $c=1.4025\text{ nm}$ 。 $Mg_{51}Zn_{20}$ 的晶体结构为十二面体配位多面体结构。根据Mg-Zn二元相图，共晶反应的结果是产生了大量的共晶沉淀物 $Mg_{51}Zn_{20}$ 和与之相应的 $Mg_7Zn_3$ 。晶界上粗大的 $Mg_{51}Zn_{20}$ 共晶相里还存在一些较小的沉淀相，通过电子衍射证实这种相有着与 $MgZn_2$  Laves相同样的晶体结构。在共晶区域里共有三种不同的组织形态，除了 $Mg_{51}Zn_{20}$ 沉淀粒子外，还有另外两种化合物。一种为片状沉淀MgZn相，是在凝固冷却过程中由于 $Mg_{51}Zn_{20}$ 部分分解产生的，其反应式为： $Mg_{51}Zn_{20} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{MgZn}$ ；另一种是共晶体粒子外层的 $Mg_{51}Zn_{20}$ 分解为片状的 $\alpha$ -Mg和MgZn相，以及在共晶体粒子里层的 $Mg_{51}Zn_{20}$ 分解为 $\alpha$ -Mg+MgZn<sub>2</sub>相构成的。经315  $^{\circ}\text{C}$ 、4 h固溶处理后水淬的组织则为 $Mg_{51}Zn_{20}$ 粒子完全分解后形成的中间相与 $\alpha$ -Mg交织在一起的紧密混合物。这种中间相具有与 $MgZn_2$  Laves相一致的晶体结构<sup>[32]</sup>。

由于加入1.5%的Mm对Mg-8Zn合金组织有强烈的影响，所以Mg-8Zn-1.5Mm合金共晶相组织有三种不同的共晶相，但很难从形貌上区分它们。这三种相分别是T相， $Mg_4Zn_7$ 相和 $MgZn_2$  Laves相。T相主要为三元共晶相 $Mg_{52.6}Zn_{39.5}MM_{7.9}$ 或 $(Mg,Zn)_{92.1}MM_{7.9}$ ，具有c心正交结构，其点阵常数 $a=0.96\text{ nm}$ ， $b=1.12\text{ nm}$ ， $c=0.94\text{ nm}$ ； $Mg_4Zn_7$ 相为b心单斜结构，空间群为 $B2/m$ ，点阵常数 $a=2.596\text{ nm}$ ， $b=1.428\text{ nm}$ ， $c=0.524\text{ nm}$ 和 $\gamma=102.5^{\circ}$ <sup>[32]</sup>。

Mg-Zn-Al合金(如ZA102, ZA106)的典型组织为初生 $\alpha$ -Mg基体以及晶界共晶体(是由 $\alpha$ 相和粗大的 $\beta$ 相组成， $\beta$ 相为三元金属间化合物 $Mg_xZn_yAl_z$ 型)。在含2%Al的Mg合金里存在着MgZn化合物，但不存在 $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物。Mg-Zn-Al合金(如ZA142和

ZAl44) 加入 Ca, Sr 能够提高其抗蠕变能力, Ca 的作用比 Sr 更明显. 作为溶质, 少量 Ca 和 Sr 存在于 Mg 基体中, 但大量的还是存在于  $Mg_xZn_yAl_z$  相中<sup>[33]</sup>. 在 Mg-Zn(Zn<4%) 合金中加入大于 0.5%Ca 时, 在 167 ℃ 以下析出厚度为几个原子层的细小板条状沉淀物, 此时该合金具有良好的蠕变性能, 其组织由  $\alpha$ -Mg 基体,  $Mg_2Ca$  及  $Mg_5Ca_2Zn_5$  析出物组成<sup>[34]</sup>.

## 5.2 Mg 合金的组织细化

Mg 合金的组织细化和沉淀物形貌的改变影响着铸件的性能, 最常用的方法是通过孕育作用(如加入少量合金元素 Mn 或 RE, Zr, Ca, Sr 等, 或者加入少量的孕育剂如  $C_2Cl_6$ ) 来细化晶粒, 改善压铸件的组织和性能.

例如, 在 Mg-Zn 合金中联合加入含量大于 1% 的 Ca 和 Zr, 可以显著细化 Mg-Zn 合金(如成分为 Mg-6.3%Zn-1.6%Ca-1.0%Zr 的 MZ4 合金)的晶粒, 提高其在室温条件下的拉伸强度和屈服强度. Ca 和 Zr 也能有效地细化 Mg-Y 合金组织, 如阻燃 Mg 合金 Mg-5.8Y-1.3Ca-1.4Zr 是所有 Mg-Y-Ca-Zr 合金中组织结构最细(晶粒尺寸为 18  $\mu m$ ) 的合金, 因而其拉伸强度和屈服强度也是同类材料中最高的. 然而, 过量地加入 Ca 会降低 Mg 合金的拉伸强度和延伸率, 这是因为在晶界形成了脆性的共晶化合物<sup>[35]</sup>.

Zr 不能用来细化 Mg-Al 合金, 这是因为 Zr 与 Al 发生反应. Mg-Al 合金可通过 C 和 RE 来细化<sup>[36]</sup>. 如

有人在实验中加入  $C_2Cl_6$  到 750 ℃ 的 AZ91E 合金熔体中,  $C_2Cl_6$  则会在熔液中分解, 因而通过产生的  $Cl_2$  来脱气, 并在熔液中产生少量 C 粒, 最后得到细小的晶粒组织. 在  $\alpha$ -Mg 晶粒内部, 存在一些富含 Al, C, O 的杆状物质, 它们可能起着形核中心的作用. Ca 可细化 Mg-Al-Si 合金中的  $Mg_2Si$  粒子. 另外, 提高 Mg-Al 合金的纯度也能获得比普通合金更细的组织<sup>[36]</sup>.

再者, 通过强烈的搅拌(或振荡), 如涡流、强的高频磁场或声波也能获得细小的组织. 这是因为涡流、强的高频磁场或声波能使正在凝固的聚集体破碎为分散的细小颗粒, 使之成为择优形核的位置, 大量晶核的分散导致形成了高密度的小晶粒而细化组织. 在 Mg 合金的触变成形(thixoforming) 时使用该技术所产生的非常细小的初生  $\alpha$ -Mg 均匀地分布在铸锭里. 压铸 Mg 合金晶粒细化方法见表 4.

## 6 Mg 合金的力学性能

国外常用压铸 Mg 合金与 Al 合金 Al380 的典型性能的比较见表 5. 从表可见, Mg 合金的屈服强度同 Al 合金相差无几, 某些性能甚至优于 Al380.

Mg 的塑性比 Al 低, Mg 晶胞为密排六方, 室温下的变形主要依赖于 (0001) 面的滑移和  $\{10\bar{1}2\}$  晶面上的孪生. 单一的滑移系使得它的压力加工变形能力很低. 但在加热到 150—225 ℃ 时, 棱柱面和棱锥面也参与滑移, 在一定的应变速率下, 还存在着位错的攀移和晶粒的转动.

表 4 压铸 Mg 合金晶粒细化方法<sup>[36]</sup>

Table 4 Methods of grain refinement of die cast magnesium alloys<sup>[36]</sup>

Material	Grain refining element or treatment	Degree of refinement	Probable mechanism	Interfering element	Remark
Mg	Al, Zn, RE, Th, Si, Ca	Mild	Concentration gradient		
	Zr	Extreme	Nucleation by Zr	Al, Si, Fe, H, Sn, Sb, Co	
Mg-Al-Zn-Mn	C inoculation	Marked	Nucleation by $Al_4C_3$ or $AlN \cdot Al_4C_3$	Be, Zr, Ti, RE	
	Superheating	Marked	Nucleation by Al-Mn-Fe and $Al_4C_3$	Be, Zr, Ti (excess Mn)	
Mg-Al-Mn(-Zn)	$FeCl_3$	Marked	Nucleation by Fe-Al-Mn and $Al_4C_3$	Zr, Be	Requires Mn
Mg-Zn(-RE-Mn)	$FeCl_3$	Very marked	Nucleation by Fe compounds	Al, Si, Tb	
	Zn-Fe	Very marked	Nucleation by Fe compounds	Al, Si, Tb	1% Mn
	$NH_3$	Very marked	Nucleation by H	Al, Si, Tb	>1% Mn
Mg-Mn	Ca+N <sub>2</sub>	Mild			
	Zr	Increases with lower Mn	Nucleation by Zr or Zr-enriched Mg	Al, Si, Fe, Sn, Sb, Co, Ni	

表 5 压铸 Mg 合金与 Al 合金 Al380 的典型性能<sup>[37]</sup>

Table 5 Typical properties of die cast magnesium alloys and Al380 aluminium alloy at 20 ℃<sup>[37]</sup>

Alloy	$\sigma_b$ , MPa	$\sigma_{0.2}$ , MPa	$\delta$ , % (in 51 mm)	E, GPa	$\sigma_y^{1)}$ , MPa	$\alpha_k$ , J	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\theta_{s-1}$ , C	$c_p$ , kJ/(kg·K)
AZ91D	230	160	3	45	165	2.2	1.81	470—595	1.05
AM60B	220	130	6—8	45	130	6.1	1.79	540—815	1.05
AM50A	220	120	6—10	45	—	9.5	1.78	543—620	1.05
AE42X1	225	140	8—10	45	150 <sup>2)</sup>	5.8	1.79	565—620	1.00 <sup>3)</sup>
Al380	315	160	3.0—3.5	71	—	3.0	2.74	540—595	0.23

1)  $\sigma_y$ : compressive yield, 0.1% offset, 2) 0.2% offset, 3) estimated

Clark 已证实<sup>[38]</sup>, 固溶处理和淬火后的 Mg-9Al 合金主要靠滑移和  $\{10\bar{1}2\}$  孪生变形. 增加沉淀 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 的数量将引起交滑移次数的增加和进一步减少  $\{10\bar{1}2\}$  变形孪晶. 此外, 增加晶粒尺寸也将增加孪晶变形的倾向<sup>[39]</sup>.

对于 Mg 合金的低周疲劳行为的研究表明<sup>[40]</sup>, T6 状态的砂型铸造 Mg 合金 AZ91E 具有循环疲劳强化的特性. 在循环应变下其屈服强度 (180 MPa) 比静拉伸时的屈服强度 (142 MPa) 高 25%. 压铸 Mg 合金 AM50HP 与 AZ91E 具有几乎相同的低周疲劳行为, 但由于受气孔和缩松等铸态缺陷的影响, 相同变形条件下的寿命较短. 压力铸造 Mg 合金 AZ91D 在 T6 状态下的疲劳断裂韧性  $\Delta K_f$  值随反映加载形式的  $R$  值 ( $P_{min}/P_{max}$ ) 及交变载荷频率的增加而提高, 在 T4 固溶状态下  $\Delta K_f$  值比 F 和 T6 时高 50%.

在一定的条件下 Mg 合金还表现出特殊的力学性能. 例如, Mg 合金 AZ91 经过等通道角挤压 (ECAE) 可获得尺寸约为  $1 \mu m$  的微小晶粒, 并在 165 和 200 °C 的低温下显示出延伸率为 661% 的超塑性<sup>[41]</sup>.

Mayer 等<sup>[42]</sup> 研究了高压铸造 Mg 合金 (AZ91hp, AM60hp, AS21hp 以及 AE42hp) 的高周疲劳性能后发现, AZ91hp 以及 AM60hp 的疲劳性能高于 AS21hp 和 AE42hp 的疲劳性能, 它们的 S-N 曲线显示这些材料存在疲劳极限. 疲劳裂纹主要在孔隙附近萌生, 断裂周次与孔隙面积成反比. 减少孔隙的数量和最大尺寸将显著提高铸造 Mg 合金的疲劳性能.

Orgarevic 和 Stephens<sup>[43]</sup> 认为, Mg 合金的疲劳裂纹萌生与具有择优倾向晶体的滑移有关. 准解理往往出现在疲劳裂纹生长的萌生阶段, 这对六角密排晶体来说是很常见的. Bhambri 和 Kattamis<sup>[44]</sup> 认为其它有利于裂纹萌生的地方是铸件中的微孔. 除了化学成分、热处理外, 晶粒大小和微观结构缺陷可能严重地影响了 Mg 合金的疲劳性能<sup>[45]</sup>. 另外, 高温和腐蚀环境亦可能降低疲劳寿命. Eisenmeier 等<sup>[46]</sup> 对 AZ91 循环变形和疲劳行为进行研究后认为, 其疲劳寿命数据符合 Manson-Coffin 和 Basquin 规律; 在低的总应变幅下, 在疲劳实验初始阶段出现循环软化, 然后出现循环硬化; 裂纹萌生似乎发生在表面下孔隙和孔隙附近; 裂纹以晶间和穿晶的方式扩展, 具体取决于温度和孔隙率.

Kobayashi 等<sup>[47]</sup> 认为, 氧气加速 AM60 的疲劳裂纹扩展速率, 但降低了 AZ91 的疲劳裂纹扩展速率; 薄的氧化膜通过闭合效应阻止疲劳裂纹扩展, 而厚的氧化膜很脆, 疲劳裂纹极易萌生和扩展; 氧化膜的形成取决于 Mg 合金中的 Al 含量, 固溶体中的 Al 阻止氧化膜的形成. Mg 中 Al 含量愈高, 氧化膜愈薄. 愈薄的氧化膜对 Mg 合金的裂纹扩展有闭合效应, 降低疲劳裂纹扩展速率. 原

子氢被怀疑在 Mg 基体中形成氢化物或者导致氢脆.

## 7 Mg 及 Mg 合金的腐蚀

由于 Mg 合金的较差腐蚀性能限制了它的应用, 特别是合金中含有某些金属杂质元素如 Fe, Ni 等时, Mg 合金的耐蚀性能特别差. Mg 合金腐蚀性能差的主要原因有两个: 一是由第二相或杂质元素引起的电偶腐蚀; 二是由于 Mg 合金表面形成的氧化膜 ( $MgO$ ) 的 PB 比为  $0.99 < 1$ , 不能形成有效的稳定保护膜<sup>[48]</sup>. PB 比即 Pilling-Bedworth 原理: 氧化过程中形成的氧化膜是否具有保护性, 其必要条件是, 氧化时所生成金属氧化膜的体积 ( $V_{MO}$ ) 比生成这些氧化膜所消耗的金属的体积 ( $V_M$ ) 要大, 即:  $V_{MO}/V_M > 1$ .

### 7.1 Mg 的负差数效应 (negative difference effect, NDE)

Mg 有一种奇特的电化学现象, 即负差数效应<sup>[19,49]</sup>. 电化学将所有的腐蚀反应分成阳极过程和阴极过程, 正常情况下随外加电位的提高或外电流密度的增大, 阴极反应速度减少, 阳极反应速度增加. 因此, 对大多数金属 (如钢铁和 Zn 等), 在酸性环境中电位正移就会导致阳极溶解速度的增加, 同时阴极析氢减少. 但是, Mg 的析氢行为却与 Fe 和 Zn 的析氢行为截然相反, 随着电位的正移析氢反而加速.

Mg 的负差数效应见图 3. 图中直线  $I_a$  和  $I_c$  分别为正常情况下阳极和阴极极化曲线, 二者均符合 Tafel 规律. 对于电化学反应, 可用电流密度表示还原过程和氧化过程的反应速度.

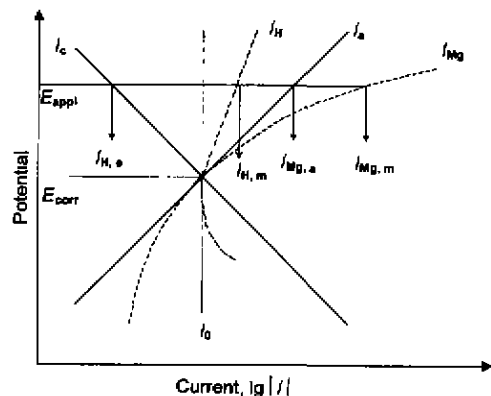


图 3 负差数效应<sup>[19]</sup>

Fig.3 Negative difference effects<sup>[19]</sup>

图 3 中,  $I_{H,e}$  为理论极化曲线预期的阴极析氢电流密度, 即析氢反应速度;  $I_{Mg,e}$  为理论极化曲线预期的 Mg 阳极溶解速度;  $I_{H,m}$  为实际测量得到的阴极析氢速度;  $I_{Mg,m}$  为实际测量得到的 Mg 阳极溶解速度. 在腐蚀电位  $E_{corr}$  时, 阴、阳极的反应速度相等. 当电极电位

升高到一个校正的值  $E_{\text{appl}}$  时, 阳极反应速度沿  $I_a$  线增加到  $I_{\text{Mg,e}}$ , 同时阴极反应速度沿  $I_c$  线降低到  $I_{\text{H,e}}$ . 这是大多数金属 (如 Fe 和 Zn 等) 的正常的电化学极化行为. 然而 Mg 的情况却不同. 实验发现, 随着电极电位的增加, Mg 的腐蚀速度和析氢反应速度同时增加, 如图 3 中虚线  $I_{\text{Mg}}$  以及  $I_{\text{H}}$  所示. Mg 电极施加阳极极化, 析氢反应速度沿  $I_{\text{H}}$  线增加. 因此, 对一定的极化电位  $E_{\text{appl}}$ , 实际的析氢反应速度  $I_{\text{H,m}}$  远大于由理论极化曲线预期的  $I_{\text{H,e}}$ ; 同时, Mg 的阳极溶解速度沿  $I_{\text{Mg}}$  变化, 因此对于给定电位  $E_{\text{appl}}$ , 实际的溶解速度为  $I_{\text{Mg,m}}$ , 明显大于由理论上的极化曲线预期的值. 在一定的外加阳极电流  $I_{\text{appl}}$  下, 定义腐蚀电位下的自然析氢速度  $I_0$  与外加电流  $I_{\text{appl}}$  时的实际测得的析氢反应速度  $I_{\text{H}}$  之差为  $\Delta$ , 即  $\Delta = I_0 - I_{\text{H}}, I_{\text{appl}} = I_{\text{Mg}} - I_{\text{H}}$ . 正常情况下, 阴、阳极反应随电位的变化服从 Tafel 规律,  $I_{\text{Mg}} = I_{\text{Mg,e}}, I_{\text{H}} = I_{\text{H,e}}, I_{\text{appl}} = I_{\text{Mg,e}} - I_{\text{H,e}}; \Delta > 0$ , 称之为正差数效应. 但是对于金属 Mg,  $I_{\text{Mg}} = I_{\text{Mg,m}}, I_{\text{H}} = I_{\text{H,m}}, I_{\text{appl}} = I_{\text{Mg,m}} - I_{\text{H,m}}; \Delta < 0$ , 这种极化现象叫负差数效应.

由于 Mg 的负差数效应是一个复杂过程, 它与 Mg 的腐蚀有密切的关系. 尽管人们提出了五种不同的机制<sup>[49]</sup>, 但是至今尚无一个很好的模型来解释这种现象. 负差数效应对 Mg 的腐蚀性能影响机理有待进一步探索.

## 7.2 Mg 的腐蚀类型

**7.2.1 全面腐蚀与电偶腐蚀** Mg 合金很容易发生电偶腐蚀. 常常可以看到与阴极相邻的 Mg 合金出现严重的局部腐蚀, 阴极可以是外部与之相接触的其它金属, 也可以是 Mg 合金内部第二相或杂质相. 如果与氢的非平衡电位接近的金属 (如 Fe, Ni 和 Cu) 构成很大的阴极, Mg 合金将发生严重的电偶腐蚀. 而与那些具有较高的氢过电位的金属 (如 Al, Zn 和 Cd) 组成活化腐蚀电位, Mg 合金不会有大的损害. 如果与其它金属构成电偶对, Mg 合金的高纯度并不能起到任何保护作用. Mg 合金基体与内部第二相组成的电偶腐蚀在宏观上表现为全面腐蚀.

电偶腐蚀是 Mg 合金在腐蚀环境 (如汽车阀盖、变速箱和齿轮箱) 中使用所面临的主要问题. 减少电偶腐蚀的主要措施是: 正确的设计、选择合适的材料和涂层处理. Skar<sup>[50]</sup> 的盐雾实验证明, 用 6000 系列的 Al 合金制作的螺栓与 Mg 合金之间的电偶腐蚀可以不予考虑.

**7.2.2 晶间腐蚀** Mg 及 Mg 合金实际上不发生晶间腐蚀<sup>[19,51]</sup>, 腐蚀不会沿着晶界进入晶粒内部<sup>[52]</sup>. 因为晶界相对于晶粒来说几乎总是阴极. 所以, 晶粒相对于晶界是阳极, 与晶界相邻的区域将遭受腐蚀, 但这不是晶间腐蚀, 而是粒状腐蚀. 因为腐蚀倾向于集中发生在晶界相邻的区域.

## 7.2.3 局部腐蚀 局部腐蚀有以下几种:

(1) 点蚀. Mg 是一种自然钝化的金属, 当 Mg 在非氧化性介质中遇到  $\text{Cl}^-$  离子时, 在它的自由腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 处会发生点蚀<sup>[53]</sup>. Mg 合金在中性或者碱性盐溶液中将会发生点蚀, 重金属污染物也会加快 Mg 合金的点蚀<sup>[22]</sup>. 在 Mg-Al 合金中, 蚀坑是由于沿  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  网状结构选择性地腐蚀形成的<sup>[54]</sup>.

(2) 缝隙腐蚀. 缝隙腐蚀对 Mg 合金不存在, 因为 Mg 腐蚀相对氧浓差不敏感<sup>[19,51]</sup>.

(3) 丝状腐蚀. 丝状腐蚀是由穿过金属表面运动的活性腐蚀电池引起的. 头部是阳极, 尾部是阴极. 丝状腐蚀发生在保护性涂层和阳极氧化层下面<sup>[55]</sup>. 没有涂层的纯 Mg 不会遭受丝状腐蚀<sup>[56]</sup>. Lunder 等<sup>[57]</sup> 对 AZ91 的腐蚀研究认为, AZ91 腐蚀的早期阶段以点蚀和丝状腐蚀为特征. 丝状扩展通常是在强力的阳极控制下金属表面的丝头高速扩展. 而丝头扩展速度与材料回火、表面处理和环境中氧的存在无关, 它是由在丝尖盐膜形成中产生的物质迁移极限所控制的. 丝的形貌和扩展方向由材料的微观结构所决定. Mg 的丝状腐蚀与已知的其它材料 (如钢铁) 的丝状腐蚀机制有着本质的不同, 这是因为: 丝状扩展速度常常很高; 丝状扩展不需要环境中氧的存在, 但在丝头和丝外必须有氢气不断地析出; 以点蚀为代价, 阳极极化加强丝状腐蚀; 在没有涂层的表面出现丝状腐蚀.

Lübbert 认为<sup>[58]</sup>, 含 3%—8%Al 和 0.5%—0.8%Zn 的挤出成型 Mg 合金在氯化物水溶液中随  $\text{Cl}^-$  离子浓度的不同而遭受丝状腐蚀和点蚀. 未焊接 Mg 合金的耐蚀能力随 Al 含量的增加而增加. 对于 AZ61HP 焊接件, 其耐蚀能力取决于非影响区材料和激光焊缝表面 Al 与 Mg 的比例, 蚀孔主要出现在焊缝的热影响区.

## 7.2.4 应力腐蚀开裂 (stress corrosion crack, SCC)

(1) 合金成分对 SCC 的影响<sup>[59]</sup>. 在大气和大多数水环境中加载到屈服强度时, 纯 Mg 不发生应力腐蚀开裂. 唯一的关于纯 Mg 应力腐蚀开裂的报告来自于实验室的实验<sup>[59]</sup>, 在实验中样品被浸入非常苛刻的 SCC 溶液中.

含 Al 的 Mg 合金有最高的应力腐蚀敏感性, 且敏感性随 Al 含量的增加而增加. Mg 合金中 Al 含量在阈值 (0.15%—2.5%) 之上将导致 SCC, 在 6%Al 时其影响达到最大.

Zn 也导致 Mg 合金的 SCC 敏感性, 所以目前最常用的含 Al 和 Zn 的 AZ 类合金具有最大的 SCC 敏感性. 含 Al 高的合金 (如 AZ66, AZ80 和 AZ91) 在大气和较为苛刻的环境中, 对 SCC 非常敏感; 而 Al 含量低的 Mg 合金 (如 AZ31) 常常有更好的耐蚀性. 然而, AZ31 在某些环境中也遭受 SCC.

Mg-Zn 合金中加入 Zr 或稀土元素 (但不含 Al), 如

ZK60 和 ZE10, 有中等耐 SCC 的能力. 在某些情况下 SCC 不是一个很严重的问题. 然而, 在应力低达屈服强度的 50% 时, 尽管其寿命明显比 Mg-Al-Zn 合金长, 但它们在大气环境中仍然出现 SCC.

不含 Al 和 Zn 的 Mg 合金最耐 SCC. Mg-Mn 合金如 M1 是这类合金中最耐 SCC 的, 在正常环境下载荷达到屈服强度时它们不会发生 SCC.

Mg-Li-Al 合金在潮湿的空气中出现 SCC 失效. 但是加入 Zn, Si 和 Ag 而不是 Al 来强化的 Mg-Li 合金不会出现 SCC.

(2) 微观结构的影响. Heidenreich 等<sup>[60]</sup> 对含 0—1%Al 和小于  $10^{-5}$  Fe 杂质二元合金的观察发现, 在  $K_2CrO_4/NaCl$  溶液中失效应力异常低. 他们认为穿晶 SCC 与 Mg-Al 基体的选择性腐蚀有关. 细小的 FeAl 沉淀作为阴极弥散分布在更为活泼的阳极基体之中, 而最终导致微电池活化腐蚀. Fairman 以及 Bray<sup>[61]</sup> 通过细致的薄膜电子显微检验认为, 穿晶腐蚀与任何种类的沉淀无关.

当基体与作为阴极的晶界  $Mg_{17}Al_{13}$  沉淀组成电偶对时, 则晶间 SCC 与基体的局部电偶腐蚀有关. Fairman 和 Bray 认为<sup>[62]</sup>, 选择性腐蚀也产生应力集中, 引起保护性的表面膜的破裂和加速基体的腐蚀.

(3) 热处理的影响. Priest<sup>[63]</sup> 研究了 J1 合金 (即 AZ61) 在不同热处理条件下发生的晶间和穿晶腐蚀开裂. 粗晶粒水冷, 无  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 沉淀, 则发生穿晶开裂; 而在晶界有很多沉淀的细晶粒材料, 则发生晶间开裂. 阴极极化阻止了 SCC 的开裂和扩展. 在 J1 合金特别是对  $Mg_{17}Al_{12}$  沉淀相的电化学腐蚀是造成 SCC 两种类型的主要原因, 应力有助于膜的破裂. 大晶粒是不可能允许裂纹绕过晶粒而扩展的.

Mg 合金在退火状态下,  $Mg_{17}Al_{13}$  相沿着晶界分布, 导致沿着晶间扩展的晶间型应力腐蚀开裂; 当 Mg 合金在淬火状态下, 合金组织为固溶体, 晶间没有强化相  $Mg_{17}Al_{12}$  析出, 形成穿过晶粒的晶内型应力腐蚀开裂.

(4) SCC 机理. 具有六方结构的多晶材料塑性变形的结果之一是伴生相当多的形变孪晶<sup>[38]</sup>. 尽管形变孪晶在其它断裂过程中起着非常重要的作用, 但是它在应力腐蚀的过程中会起作用的可能性被忽略了<sup>[38]</sup>. 例如, 在室温下, 多晶 Mg 合金的疲劳裂纹的扩展与  $\{10\bar{1}2\}$  孪晶界有关<sup>[38,64]</sup>.

Oryall 等<sup>[65]</sup> 对 Mg-8.6 Al 的研究表明, 伴随应力腐蚀断裂表面的形成出现了相当多的形变孪晶. 对应力腐蚀开裂与形变孪晶面之间的关系确切解释尚不很清楚.

Wearmouth 等<sup>[66]</sup> 试图确定应力的作用. Mg-7Al 在  $K_2CrO_4/NaCl$  水溶液中进行恒应变-应变速率实验

时产生了穿晶腐蚀. 除了一个实验因热处理和应变速率超过极限之外, 应力腐蚀开裂仅在中等应变速率下出现. 在相当高和低的应变速率下还伴随韧性断裂.

Chakrapani 和 Pugh<sup>[67]</sup> 通过对 Mg-7.5Al 单晶的恒定载荷和恒定位移实验研究认为, 裂纹的萌生和扩展是一种氢脆. Ebtehaj 等<sup>[68]</sup> 最近论述了 Mg-7Al 合金在  $K_2CrO_4/NaCl$  溶液中的应力腐蚀开裂, 认为氢脆引起了穿晶 SCC, 氢将进入合金中没有钝化膜的位置, 所观察到的裂纹都萌生于蚀孔.

根据上述 Mg 合金的 SCC 特征, 可得到以下结论: 尽管热处理靠影响晶粒尺寸和晶界沉淀能激活晶间开裂模式, 但是裂纹常常是穿晶型的. 穿晶开裂涉及到在微观结构形貌上具有孪晶界或者不同的晶体学平面的准解理. 第二相似乎靠在这些微观结构的沉淀和通过与 Mg 基体的相互作用来启动局部电偶腐蚀. 人们一致认为, 在这些材料中氢脆是穿晶应力腐蚀开裂的主要机制, 但它的影响可能局限于以下的条件, 即: 存在一个给氢原子提供入口的裸露表面, 因而使再钝化速率在开裂过程中成为一个重要的参数.

7.2.5 腐蚀疲劳 在相关文献上少见有关 Mg 合金腐蚀疲劳的报道. Speidel 等<sup>[69]</sup> 发现, 腐蚀疲劳开裂以穿晶-晶间复合方式扩展. 加速腐蚀疲劳裂纹扩展速度的环境与加快应力腐蚀裂纹扩展速度的环境是相同的. Stephens 等<sup>[70]</sup> 发现, AZ91-T6 的腐蚀疲劳阻力在 3.5% 的盐水里比在空气中明显降低. Mayer 等<sup>[71,72]</sup> 研究了高压压铸件 AZ91hp, AM60hp 和低压永久模铸件 AZ91hp 在环境空气和盐雾中的腐蚀疲劳. 发现低压永久模铸件 AZ91hp 的 S-N 曲线在腐蚀环境下比在空气中要陡, 在两种环境中达到  $10^9$  周尚未看到疲劳极限; 高压压铸件在盐雾中也没有疲劳极限, 而在空气中能看到疲劳极限. 腐蚀环境下疲劳寿命降低的原因是快速的裂纹萌生和裂纹扩展速率. 无论在空气中还是在盐雾中材料的缺陷均可能导致疲劳数据的分散. 在较高的循环周次下, 在合金表面形成腐蚀坑, 它们成为裂纹源.

7.2.6 高温腐蚀 一般情况下, 较高的温度导致较高的腐蚀速率. 高温时 Mg 在空气中极易氧化. 纯 Mg 的氧化动力学曲线由 440 °C 时的抛物线型变成 480 °C 时的直线型, 且 500 °C 时的直线斜率大得多<sup>[73]</sup>. 这说明氧化镁在高温下是无保护性的. 对三元 Mg 合金, 随着温度增加, 其腐蚀速率的增加要比纯 Mg 相对静态的腐蚀速率高得多. 这是由于存在于三元合金中的少量杂质在高温下其活性增加. 但 Mg-RE 系具有较好的抗高温腐蚀能力.

## 8 Mg 合金的腐蚀防护

### 8.1 解决 Mg 合金腐蚀问题的方法

8.1.1 高纯合金 降低有害杂质到允许极限以下,



生产高纯 Mg 合金, 如 AZ91hp.

8.1.2 新合金 加入新元素, 利用相结构和微观结构的分布发展新合金, 如 Mg-Li 合金以及含 Ca 和 Zr 的高温 Mg 合金. 近年来, Noranda 和 DSM 已开发新的高温 Mg 合金, 并且已经实现了汽车 Mg 基动力系统 (150—180 ℃) 的商业化<sup>[74]</sup>.

8.1.3 保护膜和涂料 对 Mg 合金的保护性和装饰性处理有化学处理、阳极氧化、有机涂层及电镀等.

(1) 阳极氧化. Mg 合金阳极处理可大幅度提高耐腐蚀能力且具有美观装饰作用, 其阳极钝化膜亦可作为涂装打底用以增加涂装层的附着力. 常用方法有氟化物阳极氧化和电解阳极氧化.

氟化物阳极氧化. 氟化物阳极处理包括在 25% 的  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  盐浴中, 在达到 120 V 时交流电流阳极氧化, 此溶液能清除表面杂质, 产生一层珍珠状的白色薄膜  $\text{MgF}_2$ , 但这层膜与有机涂层的结合较差<sup>[19,51]</sup>.

电解阳极氧化. 像 Dow17, HEA 和 MGZ 这样的专利性处理, 能在 Mg 合金表面形成一层像陶瓷一样硬的沉积物, 它具有一定程度的耐磨性和防腐性能. 这种膜具有多孔性, 保护性较差. 应该将其浸入热的稀  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液和  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶液中进行封闭处理, 然后风干. 一个比较理想的方法是用高温固化环氧树脂封闭孔隙, 封闭后的阳极膜具有非常高的耐腐蚀性和耐磨性<sup>[19,51]</sup>.

等离子微弧 Mg 合金阳极氧化. 等离子微弧阳极氧化是阳极氧化技术的发展, 它采用了比普通阳极氧化高的电压. 等离子微弧阳极氧化在阳极区产生等离子微弧放电, 火花存在时间为 1—2 s, 火花放电时阳极表面局部温度升高 (可高于 1000 ℃), 从而使阳极氧化物熔融在金属表面, 形成陶瓷质的阳极氧化膜, 大大提高了阳极氧化膜的硬度和致密性. 氧化膜膜厚一般在 2.5—30  $\mu\text{m}$  之间<sup>[75]</sup>.

(2) 化学处理. Mg 合金化学处理的目的是为了提高耐腐蚀能力外, 其转化膜亦可作为涂装打底之用, 以增强涂层附着力. 目前, 主要采用以铬酐酸和重铬酸盐为主要成分的水溶液化学处理. 零部件浸入铬酸盐溶液中可以清洗其表面, 并通过形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  膜和 Cr 的化合物对表面产生一定程度的钝化. 这种膜仅有轻微的保护作用, 但可以为最终的有机涂层打下一个良好的基础<sup>[19,51]</sup>. 对于高纯 Mg 合金, 高浓度的酸性铬酸盐能提供最好的涂料底子.

(3) 环氧树脂封闭. 先将工件加热到 200—220 ℃ 以除掉湿气, 然后冷却至 60 ℃, 再将其浸入环氧树脂中, 最后烘干固化.

8.1.4 快速凝固工艺 快速凝固可以在两方面减少杂质的有害作用. 一方面, 快速凝固增加了固溶度的极限, 有可能形成成分范围较广的新相, 允许有害元素在少

量的位错和相中存在. 另一方面, 快速凝固可使材料均质化, 因而限制了局部电池的活性.

8.1.5 表面改性技术 表面改性包括离子注入和激光退火.

(1) 离子注入. 离子注入是近期发展起来的可提高 Mg 合金耐腐蚀性能的方法. 几乎任何元素在真空条件下均可以用高能粒子束加速植入固溶体的表面. 注入深度与粒子的能量、粒子的状态和靶的状态有关, 但一般在 50—500 nm 间变化<sup>[76]</sup>. 离子在固溶体中处于置换或间隙位置, 形成不能通过平衡相图预见的表面层. 组织均匀是离子注入在耐腐蚀性方面最主要的优点. 它可以防止丝状腐蚀以及点蚀<sup>[77]</sup>. 另外的优点还有: 改变了表面但保持了整体性质, 形成了新的表面合金, 解决了其它工艺制备的涂层表面与基体的粘接问题.

(2) 激光退火. 激光退火有助于在金属表面形成亚稳态的固溶体. 在纳秒范围内脉冲激光可以产生高达  $10^{14}$  K/s 的冷却速度. 其不仅有与离子注入类似的优点, 还具有可以处理有复杂几何形状的表面、处理深度可达到几个微米、对改性层浓度更大范围的控制和经济的操作费用等优点. 主要缺点是需要额外机械加工, 因为在处理过程中材料尺寸发生了变化<sup>[78]</sup>.

## 9 Mg 合金的应用前景

近 10 年来, 3C (computer, communication, consumer electronics products) 产品发展速度极快, 该产品常常要有便携性, 故需要轻质的材料. 目前主要是工程塑料, 这是因为工程塑料有足够的强度, 且具有质轻、成本低和制造简单的特性. 但随着 3C 产品的小型化, 工程塑料在结构刚度、散热性方面已不能满足要求, 而且新的 3C 产品要求材料具有屏蔽性和可回收性, 只有 Mg 合金才有这些优点. 所以, 日本和台湾地区已经广泛地将 Mg 合金应用于 3C 产品上. 表 6 为日本便携式电子产品使用 Mg 合金的情况.

现在, 全球大气污染的范围越来越广, 汽车尾气排放量占了大气污染的 65%. 随着能源紧缺、环境污染问题的日益突出, 全世界的汽车制造厂正面临降低  $\text{CO}_2$  排放量和节约能源的压力. 欧洲和北美汽车生产商承诺 2005 年以前将降低 25% 的能源消耗, 并在此期间减少约 50% 的  $\text{CO}_2$  排放量. 降低交通工具重量是降低能源消耗和由此产生的废气的一个行之有效的办法. 车重每降低 100 kg, 油耗可减少  $7 \times 10^{-3}$  L/km. 在所有商业金属中只有密度最小的 Mg 可以在这方面发挥重要作用. 汽车自重每减轻 10%, 燃油效率可提高 5.5%. 所以, Mg 合金是汽车的轻量化的必然选择.

用压铸 Mg 合金来减少汽车重量已有近 70 年的历史. 1927—1930 年间, 德国 Alder 工厂在一辆汽车上

表 6 日本便携式电子产品使用 Mg 合金的情况 [79]  
Table 6 Application of magnesium alloys in portable electronic products in Japan [79]

Year	Month	Company	Product	Applied part
1997	1	Sony	Digital Video Recorder VTR DCR PC10	Frame, LCD lid
1997	4	Fuji film	Digital Camera	Frame
1997	10	Sony	Portable MD Player MJ-E50	Frame
1997	11	Sharp	Video Recorder VTR VL-PDI	Frame
1997	12	National	Portable MD Player MJ-SJ7, MJ-SJ5	Frame lid
1998	1	Victor	Digital Camera	
1998	1	National	3CCD Prodigicam NV-DJ100	Handle
1998	2	National	Camera Recorder AJ-D700	Interior frame
1998	2	Sony	Digital Video Recorder DSR-220	Interior frame, bracket
1998	5	Sony	Projector VPL-X60J	
1998	6	Sony	Digital VC TRV-C1	
1998	7	National	Digital VC NV-C1	
1998	7	NEC	Mob Phone	
1998	7	SEIKO-EPSON	Projector ELP5500/5600	
1998	9	National	TV TH-21 MA9	
1998	9	Sony	Digital VC TRV-900	
1998	12	Nikon	Single-Len Camera F-100	Frame

曾用了 73.5 kg 的 Mg [80]。1936 年德国大众汽车公司开始用压铸 Mg 合金生产“甲壳虫”汽车发动机传动系统零件，1946 年单车使用 Mg 合金达 18 kg 左右，1971 年高峰期使用 Mg 合金达  $4.2 \times 10^4$  t，1971—1980 年累计生产了  $1.9 \times 10^7$  辆车，共用 Mg 合金  $3.8 \times 10^5$  t，创批量生产的最高纪录 [81,82]。据报道 [16]，目前 Mg 合金在汽车工业上的应用状况是：每部车在 0.5—17 kg 之间变化，平均使用量是每部车 3 kg。大众 Passat 车目前用 Mg 量为 14 kg，不久将可能增至 30—50 kg [12]。

目前，Mg 压铸件的应用已超过 60 余种。根据国际 Mg 协提供的资料，从 1991—2008 年间，全世界对 Mg 的需求量将成倍增长。1991 年世界压铸 Mg 用量为  $3.07 \times 10^4$  t，而 1997 年高达  $9.53 \times 10^4$  t。全球压铸 Mg 的产量逐年增加（见图 4），上述压铸 Mg 耗量增长率约为 35%。

欧美有关国家正在加大 Mg 合金生产的投入力度，研究扩展 Mg 合金在汽车构件上的使用范围（见表 7）。汽车用 Mg 合金压铸件产量在北美和欧洲等工业发达国家出现了持续快速增长的势头。Mg 合金将成为汽车的主要构件材料之一。例如，福特汽车公司于 1998 年推出的轻质概念车 P2000 采用了 3.1 kg 的压铸 Mg 合金轮毂，比钢板冲压轮毂轻 5 kg，其目标是力争 2000 年后中型车油耗小于 0.03 L/km。目前，Audi A6 轿车单车的 Mg 合金压铸件总用量已达 14.2 kg，其未来目标是将单车 Mg 合金的总用量增至 50—80 kg [82]。Mg 合金汽车零部件及其用量见表 8。

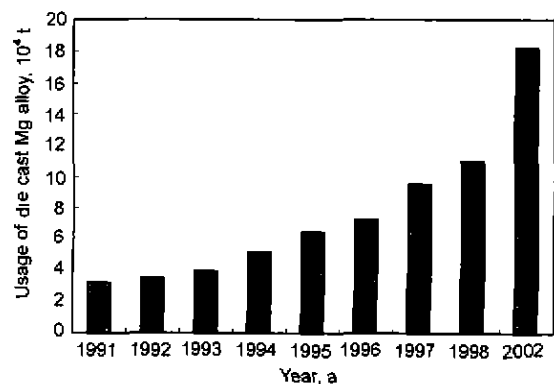


图 4 全球压铸 Mg 耗用量趋势 [79]

Fig.4 Usage trend of die cast magnesium alloys in the globe [79]

为了扩大 Mg 合金在汽车上的使用，世界两大汽车组织——USCAR(美国汽车研究委员会)和 EUCAR(欧洲汽车研究委员会)已竞相开始 Mg 合金的研究和开发，并且力图创建一个全球性竞争基地，以促进 Mg 基构件的开发。USCAR 的研究重点是中高强度的汽车延性底盘结构件（如发动机支架和后支架），并将研究数据应用于底盘零件（控制杆、转向节及车轮）、车身构件（车门及把手、A/B 支柱）和一些内部零件（前横梁、座椅）上。EUCAR 的目标是为大型 Mg 构件（特别是要求强度高、塑性好、抗腐蚀性较强的汽车底部和外部零件）开发合适的生产技术。因为腐蚀是限制 Mg 基零部件在汽车上使

表 7 新近生产的汽车和卡车 Mg 合金零部件的选择<sup>[83]</sup>  
 Table 7 Selection of magnesium alloy components in new production motor cars and trucks<sup>[83]</sup>

Company	Part	Model	Alloy
Ford	Clutch housing, oil pan	Ranger	AZ91HP
	Steering column		AZ91B
	Four wheel drive transfer case housing	Aerostar 1994	AZ91D
	Manual transmission case housing	Bronco	AZ91D
General Motors	Valve cover, air cleaner, clutch housing (manual)	Corvette	AZ91HP
	Induction cover	North Star V8 1992	AZ91D
	Clutch pedal, brake pedal, steering column brackets	'W' Oldsmobile Pontiac, Buick	AZ91D
Chrysler	Drive brackets, oil pan	Jeep 1993	
	Steering column brackets	LH Midsize 1993	
	Drive brackets, oil pan	Viper	
Daimler-Benz	Seat frames	500 SL	AM20/50
Alfa-Romeo	Miscellaneous components (45 kg)	GTV	AZ91B
Porsche AG	Miscellaneous components (53 kg)	911	
		Wheels (7.44 kg each)	944 Turbo
Honda	Cylinder head cover	City Turbo	AZ91D
	Wheels (5.9 kg each)	Prelude	AM60B
Toyota	Steering wheel	Lexus	AM60B
Feuling	Cylinder block, oil sump	5HQ	AZ91E
Engineering	Camshaft cover, front cover assembly	QUAD 4	ZE41A
		Aerotech	ZC63
GM Prowler	Instrument panel beam		AM60

表 8 Mg 合金汽车零部件用量一览表<sup>[80]</sup>  
 Table 8 The weight of magnesium alloy components in vehicles<sup>[80]</sup>

Interior component	Mass, kg	Body component	Mass, kg	Powertrain component	Mass, kg
Steering wheel	0.5	Roof panel	2	Cylinder head cover	1.5
Seat	6.0	Engine hood	5	Intake manifolds	1.3
Instrument panel	2.0	Rear deck lid	5	Oil pan	1.5
Steering column	0.5	Inner door frame	20	Motor bracket	2.5
Distributor housing	0.5	Jacking point	3	Transfer cover	5.0
Brake pedal	0.3			Wheel	16.0
Total mass	9.8		35		27.8

用的最重要的问题, EUCAR 在腐蚀领域中还有一项研究任务, 它又分为六个子项, 即: 大气腐蚀的基础研究、双金属腐蚀、缝隙腐蚀、腐蚀疲劳、Mg 合金的表面处理及车轮腐蚀测试——整车测试——考评<sup>[84]</sup>。

## 10 研究趋势

Mg 合金有许多独特的优点, 如质轻、比强度高、抗冲击等, 故 Mg 和 Mg 合金有着广泛的应用前景 (如在汽车领域)。但 Mg 及 Mg 合金的某些缺点 (如难于加工变形的力学性能、在环境中较差的腐蚀性能以及与 Al 相比比较高的成本等) 限制了 Mg 的广泛应用。本文作者认为可以通过以下几方面的工作, 提高 Mg 合金的竞争力, 扩大 Mg 合金在我国汽车领域的应用范围。

(1) 通过研究 Mg 合金的化学成分、成型工艺和热处理工艺等对其组织、冲击韧性、拉伸、弯曲、扭转和疲劳、耐磨、腐蚀及高温蠕变性能的影响, 不断探索和改进制造和成型工艺, 不断研制和开发新的 Mg 合金材料, 不

断开发新的腐蚀防护方法及措施。

(2) 模拟 Mg 合金汽车构件在实际运行环境中服役条件下的行为, 对其力学性能、腐蚀性能以及微观结构演化进行综合的考核和测试, 为汽车构件的设计提供可靠的数据。

(3) 进行产品集成化的设计与开发, 制造几种零件为一体的压铸件代替组装件 (如汽车仪表板等), 以降低 Mg 合金成本、提高可靠度; 研究 Mg 合金的回收技术, 以降低其成本、提高竞争力, 并改善环境。

具体包括以下几方面内容:

(1) 铸造组织细化的研究, 孕育 (变质) 机理以及快速凝固。

(2) 机械成型, 等通道角挤压 (ECAP) 微晶化的原理和技术, 较高形变速率下的热成型探索, 以及管、板、异型构件的半固成型技术 (如触变成型) 和原理。

(3) 力学性质, 压铸缺陷力学行为的计算机模拟, 合金的阻尼特性、环境累积损伤、结构完整性评估, 设计手

册或数据库, 还有 Mg 和 Mg 合金的疲劳、蠕变、应力腐蚀及腐蚀疲劳规律和机理的研究。

(4) 新型 Mg 合金的开发. 高强 Mg-Li 合金、Mg-RE 合金、高温 Mg 合金 (如 Mg-Re-Ca-Zr) 以及快凝 Mg 合金。

(5) Mg 的腐蚀与防护. 腐蚀机理、原位微区电化学-组织结构研究及其数据库、负差数效应、临界杂质含量、保护膜结构的工艺设计与研究、化学镀、离子注入、物理真空沉积 (PVD)、氧化、化学转化膜工艺的优选与开发。

### 参考文献

- [1] Ball L C J. *J Inst Met*, 1955; 84: 399
- [2] Petersen N H. *Proc 47th Annual World Magnesium Conference*, McLeen, Virginia: International Magnesium Association (IMA), 1990: 18
- [3] Clow B B. *Proc Int Conf On Magnesium Alloys and Their Applications*, Oberursel, Germany: DGM Informationsgesellschaft, 1992: 13
- [4] Stanner R J L. *Am Sci*, 1976; 64: 258
- [5] Yang Z C. *Ind Mater*, 1999; 152: 72  
(杨智超. 工业材料, 1999; 152: 72)
- [6] Shigley C M. *J Met*, 1951; 3: 25
- [7] Bailey K G. *Proc 40th World Magnesium Conference*, Dayton: IMA, 1983: 64
- [8] Nemoto S. *J Jpn Inst Light Met*, 1999; 49: 580  
(根本 茂. 轻金属, 1999; 49: 580)
- [9] Brown R E. *Light Met Age*, 1990; 48(7/8): 6
- [10] Brown R E. *Light Met Age*, 1991; 49(7/8): 6
- [11] Brown R E. *Light Met Age*, 1992; 50(5/6): 21
- [12] Brown R E. *Light Met Age*, 1996; 54(7/8): 50
- [13] Froes F H. *JOM*, 1998; 11: 54
- [14] Brown R E. *Light Met Age*, 1992; 50(5/6): 18
- [15] Tsukeda T. *J Jpn Inst Light Met*, 2000; 50: 254  
(附田之欣. 轻金属, 2000; 50: 254)
- [16] Brown R E. *Light Met Age*, 2000; 58(7/8): 100
- [17] Pawlek R P. *Metall*, 2000; 54: 96
- [18] Brown R E. *Light Met Age*, 2000; 58(3/4): 54
- [19] Song G. *Adv Eng Mater*, 1999; 1: 11
- [20] Cui K. *Ferrous Materials and Nonferrous Materials*. Beijing: China Machine Industry Press, 1981: 385  
(崔 崑. 钢铁材料及有色金属材料 北京: 机械工业出版社, 1981: 385)
- [21] Wang Q, Lu Y, Zeng X, Ding W, Zhu Y. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 1999; 10: 235
- [22] Froats A, Aune T K, Hawke D, Unsworth W, Hillis J. In: *Metals Handbook*, Vol.13, 9 ed., Metals Park, Ohio: ASM, 1987: 740
- [23] Pomear I J. *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*. 2 ed., London: Edward Arnold, 1989
- [24] Kamdo S, Kojima Y. *Mater Jpn*, 1999; 38: 286
- [25] Baker H. *Metals Handbook*, Vol.2, 9 ed., Metals Park, Ohio: ASM, 1987: 24
- [26] Wei L Y, Dunlop G L, Westengen H. *Mater Sci Technol*, 1996; 12: 741
- [27] Villars P, Calvert L O. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Metals Park, Ohio: ASM, 1985: 1016
- [28] Villars P, Calvert L O. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Metals Park, Ohio: ASM, 1985: 920
- [29] Petersen G, Westengen H, Hoier R, Lohne O. *Mater Sci Eng*, 1996; 207 A: 115
- [30] Fukizawa K, Koike S, Shibata K. *Mater Jpn*, 2000; 39: 17
- [31] Ohya T, Takai A. *Mater Jpn*, 2000; 39: 878
- [32] Wei L Y, Dunlop G L, Westengen H. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 1947
- [33] Zhang Z, Couture A. *Scr Mater*, 1998; 39: 45
- [34] Horie T, Iwahori H, Awano Y, Matsui A. *J Jpn Inst Light Met*, 1999; 49: 272  
(堀江俊男, 岩堀弘昭, 栗野洋司, 松井 彰. 轻金属, 1999; 49: 272)
- [35] Chang S Y, Tezuka H, Kamio A. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 526
- [36] Bamberger M. *Mater Sci Technol*, 2001; 17: 15
- [37] Fleteren R V. *Adv Mater Proc*, 1996; 5: 33
- [38] Clark J B. *Acta Metall*, 1968; 16: 141
- [39] Partridge P. *Metall Rev*, 1967; 118: 169
- [40] Perov S N, Orgarvic V V, Stephens R I. *J Eng Mater Technol*, 1993; 115: 391
- [41] Liu Z, Wang Y, Wang Z G, Li F, Shen Z Y. *Chin J Mater Res*, 2000; 14: 449  
(刘 正, 王 越, 王中光, 李 峰, 申志勇. 材料研究学报, 2000; 14: 449)
- [42] Mayer H, Lipowsky H, Papakyriacou M, Rösch R, Stich A, Zetl B, Tschegg S S. In: Wu X R, Wang Z G eds., *Proc 7th Int Fatigue Congress*, Beijing: Higher Education Press, 1999: 2059
- [43] Orgarevic V V, Stephens R I. *Ann Rev Mater Sci*, 1990; 20: 141
- [44] Bhamri A K, Kattamis T Z. *Metall Trans*, 1971; 2: 1689
- [45] Yue T M, Ha H U, Musson N J. *J Mater Sci*, 1995; 30: 2277
- [46] Eisenmeier G, Ottmueller M, Hoepfel H W, Mughrabi H. In: Wu X R, Wang Z G eds., *Proc 7th Int Fatigue Congress*, Beijing: Higher Education Press, 1999: 253
- [47] Kobayashi Y, Takano T, Ishikawa K. In: Wu X R, Wang Z G eds., *Proc 7th Int Fatigue Congress*, Beijing: Higher Education Press, 1999: 2273
- [48] Zhu R Z. *Corrosion of Metal*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 14  
(朱日彰. 金属腐蚀学. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 14)
- [49] Wu X L. *Ph Dissertation*, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 1999  
(武显亮. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士学位论文, 沈阳, 1999)
- [50] Skar J I. *Mater Corros*, 1999; 50: 2
- [51] Maker G L, Kruger J. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 138
- [52] Emley E F. *Principles of Magnesium Technology*. New York: Pergamon Press, 1966
- [53] Tunold R, Holtan H, Berfe M B H, Lasson A, Hassen R S. *Corros Sci*, 1977; 17: 353

- [54] Albright D L. In: Paris H G, Hunt W H eds., *Advances in Magnesium Alloys and Composites*, Phoenix, Arizona: International Magnesium Association and the Non-ferrous Metals Committee, TMS, 1988: 57
- [55] Hoch G M. *Int Corros Conf Series*, Vol.3, Houston, TX: NACE, 1974; 3: 134
- [56] Nisancioglu K, Lunder O, Aune T K. *Proc 47th Annual World Magnesium Conference*, McLeen, Virginia: IMA, 1990: 43
- [57] Lunder O, Lein J E, Hesjevik S M, Aune T Kr, Nisancioglu K. *Werkst Korros*, 1994; 45: 331
- [58] Lübbert K, Kopper J, Wendler-Kalsch E. *Mater Corros*, 1999; 50: 65
- [59] Miller W K. In: Jones R H ed., *Stress Corrosion Cracking*, Metals Park, Ohio: ASM, 1993: 251
- [60] Heidenreich R D, Gerould C H, McNulty R E. *Trans AIME*, 1946; 166: 15
- [61] Fairman L, Bray H J. *Corros Sci*, 1971; 11: 533
- [62] Fairman L, Bray H J. *Br Corros J*, 1971; 16: 170
- [63] Priest D K. In: Robertson D ed., *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, New York: Wiley, 1956: 81
- [64] Partridge P G. *Philos Mag*, 1965; 12: 1043
- [65] Oryall G, Tromans D. *Corrosion*, 1971; 27: 334
- [66] Wearmouth W R, Dean G P, Parkins R N. *Corrosion*, 1973; 29: 251
- [67] Chakrapani D G, Pugh E N. *Corrosion*, 1975; 31: 247
- [68] Ebtehaj K, Hardie D. *Corros Sci*, 1988; 28: 811
- [69] Speidel M O, Blackburn M J, Beck T R, Feeney J A. In: Devereux O ed., *Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics, and Microstructure*, Houston, TX: NACE, 1986: 331
- [70] Stephens R I, Schrader C D, Lelase K B. *J Eng Mater Technol*, 1995; 117: 293
- [71] Mayer H, Papakyriacou M, Stanzl-Tschegg S, Tschegg E, Zetl B, Lipowsky H, Rösch R, Stich A. *Mater Corros*, 1999; 50: 81
- [72] Mayer H R, Lipowsky H, Papakyriacou M, Rösch R, Stich A, Stanzl-Tschegg S. *Fatigue Pract Eng Mater Struct*, 1999; 22: 591
- [73] You B S, Park W W, Chung I S. *Scr Mater*, 2000; 42: 1089
- [74] Cole G S. In: Ding W N ed., *Papers of Sinomag Die Casting Magnesium Seminar Sinochem Beijing Eastern Garden*, Beijing, 2000: 213
- [75] Zeng A P, Xue Y, Qian Y F. *Corros Protect*, 2000; 21: 56 (曾爱平, 薛颖, 钱宇峰. 腐蚀与防护, 2000; 21: 56)
- [76] Ashworth V, Proctor R P M, Garnt W A. In: Hirvonen J K ed., *Ion implantation, Treatise on Materials Science and Technology*, New York: Academic Press, 1980: 176
- [77] Nakatsugawa I, Martin R, Knystautas E J. *Corrosion*, 1996; 52: 921
- [78] Hagans P L. *41th World Magnesium Conf*, Dayton, Ohio: IMA, 1984: 30
- [79] Cai X F. *Ind Mater*, 1999; 152: 62 (蔡辛甫 工业材料, 1999; 152: 62)
- [80] Europäische Forschungsgemeinschaft Magnesiumguss e.V. *5. Magnesiumguss Abnehmerseminar und Automotive Seminar*, Aalen, IMA, 1997
- [81] Ruden T J, Albright D L. *Adv Mater Proc*, 1994; 145: 28
- [82] Demmier A. *Eur Automot Compon Bus*, 1997; 1: 102
- [83] Polmear I J. *Mater Sci Technol*, 1994; 10: 1
- [84] Cole G S. In: Ding W N ed., *Papers of Sinomag Die Casting Magnesium Seminar Sinochem Beijing Eastern Garden*, Beijing, 2000: 1