

Zn 对挤压态 Mg-3Sn-1Ca 合金耐蚀性的影响

贾征¹, 喻兵¹, 付丽¹, 乐启炽²

(1. 沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044;

2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: **目的** 提高挤压态 Mg-3Sn-1Ca 合金的耐腐蚀性能。**方法** 通过合金熔炼制备了 Mg-3Sn-Ca (TX31) 和 Mg-3Sn-Ca-Zn (TXZ311) 两种挤压态合金, 利用 XRD、金相、SEM、EDS、EBSD、析氢、电化学极化曲线和阻抗谱, 分析了 TX31 和 TXZ311 两种合金的微观组织及耐腐蚀性能。**结果** XRD 和 EDS 结果表明, 挤压态 TX31 和 TXZ311 两种合金中第二相均为 CaMgSn 相, TXZ311 合金中由于 Zn 的添加, CaMgSn 相增加且分布更加均匀。金相和 EBSD 结果表明, Zn 的添加可以提高 TX31 合金的动态再结晶程度和 {0002} 基面织构强度, 改善 TX31 合金中组织的不均匀性。从极化曲线上可得, 腐蚀电位和腐蚀电流分别为 -1.57 V 和 6.95×10^{-5} A。添加 Zn 后, 腐蚀电位升高 (-1.49 V), 腐蚀电流减小 (1.02×10^{-5} A), 表明合金耐蚀性提高。对比两种合金阻抗谱可发现, TXZ311 合金具有比 TX31 合金更大的容抗弧, 表明其表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻最高, 动态腐蚀过程中氧化产物膜具有较好的稳定性, 有效阻碍了 α -Mg 基体的腐蚀。TX31 合金析氢量和时间成正比, 腐蚀速率为 3.7 mm/a。而 TXZ311 合金腐蚀速率仅为 1.6 mm/a, 析氢量在腐蚀 12 h 后明显降低, 表明合金表面形成了可以阻碍腐蚀进行的氧化膜。**结论** Zn 元素可以极大提高 TX31 合金的耐蚀性。这是由于添加 Zn 元素后, TXZ311 合金腐蚀膜层间的黏附力增加, 动态再结晶程度增高, 晶粒组织更加均匀, {0001} 基面织构强度增加。因此, TXZ311 合金的耐蚀性远高于 TX31 合金。

关键词: Mg-3Sn-1Ca; Mg-3Sn-1Ca-1Zn; 挤压态; CaMgSn 相; 动态再结晶; 耐蚀性能

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)04-0233-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.020

Effect of Zn on Corrosion Resistance of Extruded Mg-3Sn-1Ca Alloy

JIA Zheng¹, YU Bing¹, FU Li¹, LE Qi-chi²

(1. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: To improve the corrosion resistance of extruded Mg-3Sn-1Ca alloy. Two as-cast alloys Mg-3Sn-1Ca and Mg-3Sn-1Ca-1Zn were prepared by alloy melting using industrial pure Mg (99.9wt.%), pure Sn (99.9wt.%), Mg-25% Ca intermediate alloy and pure Zn (99.9wt.%). The as-cast alloy was homogenized (400 °C×24 h). After homogenization, the ingot

收稿日期: 2022-02-28; 修订日期: 2022-06-28

Received: 2022-02-28; Revised: 2022-06-28

基金项目: 辽宁省教育厅重点资助项目 (LJKZ1171); 中国博士后基金 (2020M680978); 辽宁省博士启动基金项目 (2020-BS-260); 国家自然科学基金 (51974082)

Fund: The Key Project of the Education Department of Liaoning Province (LJKZ1171); the China Postdoctoral Fund (2020M680978); the Liaoning Province Doctor Start Fund Project (2020-BS-260); National Natural Science Foundation of China (51974082)

作者简介: 贾征 (1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为镁合金开发。

Corresponding author: JIA Zheng (1982-), Male, Doctor, Professor, Research focus: magnesium alloy development.

引文格式: 贾征, 喻兵, 付丽, 等. Zn 对挤压态 Mg-3Sn-1Ca 合金耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 233-242.

JIA Zheng, YU Bing, FU Li, et al. Effect of Zn on Corrosion Resistance of Extruded Mg-3Sn-1Ca Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 233-242.

was processed into a 47 mm×100 mm casting blank with a diameter of 47 mm×100 mm by a lathe. The processed casting blank was preheated to 300 °C and put into a mold heated to 300 °C. Reverse extrusion was carried out on a 300-ton vertical hydraulic press. After extrusion, the diameter of the bar is 12 mm. The microstructure and corrosion resistance of TX31 and TXZ311 alloys were analyzed by XRD, Metallography, SEM, EDS, EBSD, Hydrogen Evolution, Electrochemical Polarization Curve and Impedance Spectroscopy. The XRD and EDS results show that the second phase in the extruded TX31 and TXZ311 alloys is CaMgSn phase. Due to the addition of Zn, the CaMgSn phase increases and distributes more evenly in the TXZ311 alloy. The Metallographic and EBSD results show that Zn addition can improve the dynamic recrystallization degree of the TX31 alloy and the texture strength of {0001} base plane, and improve the microstructure heterogeneity of the TX31 alloy. From the polarization curve, the corrosion potential and corrosion current are -1.57 V and 6.95×10^{-5} A respectively. After Zn was added, the corrosion potential increased (-1.49 V) and the corrosion current decreased (1.02×10^{-5} A), indicating that the corrosion resistance of the alloy was improved. By comparing the impedance spectra of the two alloys, it can be found that the TXZ311 alloy has a larger capacitive arc resistance than TX31 alloy, indicating that the charge transfer resistance on the surface and the resistance of the surface film are the highest, and the oxidation product film has a good stability during the dynamic corrosion process, which effectively prevents the corrosion of α -Mg matrix. The amount of hydrogen evolution of the TX31 alloy is proportional to time, and the corrosion rate is 3.7 mm/a. However, the corrosion rate of the TXZ311 alloy is only 1.6 mm/a, and the amount of hydrogen evolution decreases significantly after 12 h corrosion, indicating that an oxide film is formed on the surface of the alloy which can hinder the corrosion process. Zn element can greatly improve the corrosion resistance of the TX31 alloy. This is because after the addition of Zn element, the TXZ311 alloy dynamic recrystallization degree is higher, the structure is more uniform, so that the grain boundary and phase boundary are strengthened, inhibit the hydrogen evolution reaction of the cathode, and thus hinder the dissolution of the anode. Secondly, compared with the TX31 alloy with serious local corrosion, the corrosion film formed during the corrosion of the TXZ311 alloy has good adhesion, covers the alloy surface well, and effectively delays the corrosion of magnesium matrix. In addition, the texture also has a great influence on the corrosion resistance of the alloy. Studies have shown that the deformed magnesium alloy can increase the strength of the texture on the base plane and thus improve the corrosion resistance of the alloy, which is due to the higher atomic density and higher activation energy of the base plane. In this paper, the texture strength of TX31 alloy {0001} base plane is 7.29, and the addition of Zn element makes the texture strength of {0001} base plane reach 16.6, which makes a certain contribution to improve the corrosion resistance of the alloy. Therefore, the TXZ311 alloy corrosion resistance is much higher than the TX31 alloy.

KEY WORDS: Mg-3Sn-1Ca alloy; Mg-3Sn-1Ca-1Zn alloy; extrusion; CaMgSn phase; dynamic recrystallization; corrosion resistance

镁合金因其优异的综合性能在医疗及交通等领域都有广泛的应用^[1]。然而镁合金也存在一些缺点,如燃点低、耐蚀性较差等。目前改善合金耐蚀性可以通过添加合金元素,以此来改变合金微观组织,如晶粒大小、第二相的类别及分布;还可以在合金表面覆盖涂层,降低或者消除镁合金与外界环境的接触,从而提高其耐蚀性能^[2]。通常来说,涂层的制备较为复杂,大多数情况下需要通过合金化来提高镁合金的耐蚀性能。

Sn 在镁中具有较高的固溶度且沉淀强化效果显著,添加少量的 Sn 元素即可在镁及其合金中形成高熔点的 Mg_2Sn 相^[3]。因此,国内外研究者对 Sn 在镁合金中的作用展开了研究。Sun 等^[4]研究发现,添加 Sn 可以改善合金晶粒尺寸,使晶粒明显细化,当添加 3%Sn 时,合金强度达到最高,但延伸率下降,这主要是由于大量的 Mg_2Sn 第二相分布于晶界处,促进了裂纹的产生。此外,Sn 元素还能够提高镁及其

合金的耐蚀性能,如 AZ91 中加入 0.5%Sn,合金耐蚀性明显下降,这极大地促进了合金元素 Sn 在镁中的应用^[5]。近年来,Mg-Sn-Ca 合金因具有良好的耐热性能而受到广泛关注,这主要由于 Ca 元素在细化晶粒的同时在合金中形成 CaMgSn 和 Mg_2Sn 耐热相,提高了合金的高温性能^[6-11]。Kim 等^[12]在研究挤压速度对 Mg-3Sn-2Ca 和 Mg-5Sn-2Ca 合金的影响时发现,两种合金的第二相均由 CaMgSn 和 Mg_2Ca 相组成,当挤压速度从 2.3 mm/s 增大到 14 mm/s 时,晶粒尺寸增大导致力学性能降低。随后,研究者们对 Mg-Sn-Ca 合金的耐蚀性也进行了诸多研究,如 Leil 等^[13]研究了挤压态 Mg-Sn-Ca 合金微观结构以及腐蚀性能,结果表明,挤压后晶粒尺寸的减小使合金的耐蚀性得到显著提高。随后 Zhao 等^[14]又研究了 Mg-Sn-Ca 合金微观结构、力学及腐蚀性能的影响,发现在 Mg-1Sn-0.5Ca 合金中将 Ca 含量增加到 1.5%或将 Sn 含量增加到 2%后,合金强度均增加但耐蚀性

降低。因此需考虑增加合金元素以提高 Mg-3Sn-Ca 合金腐蚀性能。

Zn 是镁中常用的合金元素, 适量的 Zn 可以起到晶粒细化, 提高基体腐蚀电位的作用。Cai 等^[15]研究了 Mg-(0、1、5、7)Zn 合金的腐蚀性能, 结果表明, Zn 的加入显著改善了铸态 Mg-Zn 合金的晶粒尺寸, 以 Mg-5Zn 合金的耐蚀性能最为优异, 其次是 Mg-1Zn 合金。Ha 等^[16]研究了挤压态 Mg-(1%~4%)Zn 合金的腐蚀性能, 结果表明, 添加 1%Zn 对基体的保护效果最好, 固溶于 α-Mg 基体中的 Zn 可以增强钝化膜对基体的保护作用。随后 Ha 等^[17]还研究了 Mg-5Sn-(1%~4%)Zn 合金的耐蚀性能, 结果表明, Mg-5Sn-1Zn 合金的耐蚀性能最好, Zn 的添加对合金晶粒尺寸的影响不大, 析氢速率和腐蚀电位随 Zn 含量的增加而增大, 溶解在 α-Mg 基体中的 Zn 对表面膜有保护作用。Gong 等^[18]研究了 Mg-1Ca-(0、2、5、8)Zn 的腐蚀行为, 结果表明, Zn 含量的增加会改变 Mg-Ca-Zn 合金的第二相类型及分布, 随着 Zn 的增加, 合金的耐腐蚀性先增后降, 但随后再次增加, 以 Mg-1Ca-2Zn 合金的耐腐蚀性能最好。以上研究均表明, 适量的 Zn 元素可以提高镁合金的耐蚀性能。基于此, 本文在 Mg-3Sn-Ca 合金中添加 1%Zn, 通过浸泡析氢试验和电化学测试, 研究比较了挤压态 Mg-3Sn-Ca (TX31) 和 Mg-3Sn-Ca-Zn (TXZ311) 合金的腐蚀性能。

1 试验

采用工业纯 Mg (99.9%)、纯 Sn (99.9%)、Mg-25%Ca 中间合金、纯 Zn (99.9%), 分别制备了 3 kg 的 Mg-3Sn-Ca 及 Mg-3Sn-Ca-Zn 两种合金。过程如下: 首先将铁制坩埚预热, 用铁夹子将称量好的纯镁夹进坩埚中加热到 750 ℃, 等待镁块完全熔化降温至 710 ℃, 扒渣后依次加入 Mg-25%Ca 合金、Sn 块、Zn 块, 搅拌 2~3 min, 静置 20 min 后在混合气体 (V(CO₂): V(SF₆)=99:1) 的保护下浇注到直径 65 mm、高 240 mm 的钢制模具中。冷却至室温后对铸锭进行均匀化处理 (400 ℃×24 h)。将均匀化后的铸锭用车床加工成直径 47 mm×100 mm 的铸坯, 将加工好的铸坯预热至 300 ℃, 放入加热到 300 ℃的模具中, 在 300 t 立式油压机上进行反向挤压。挤压后棒材直径为 12 mm。铸态合金样品化学成分检测结果如表 1 所示。

表 1 镁合金实际成分表
Tab.1 Actual composition of the magnesium alloy
wt. %

Alloy	Mg	Sn	Ca	Zn
Mg-3Sn-Ca	Bal.	3.14	1.02	0
Mg-3Sn-Ca-Zn	Bal.	3.12	1.04	1.09

采用岛津 700 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 分析物相。采用 S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察相形貌, 同时用附带的能谱仪 (EDS) 检测物相元素组成。电化学采用 CHI660E 型电化学工作站进行测试, 腐蚀液为 3.5%NaCl 溶液。

浸泡试验过程如下: 沿挤压方向用线切割取出 10 mm×10 mm 的样品, 保留挤压方向的腐蚀面, 其余用环氧树脂进行封装, 将样品浸于 3.5%NaCl 水溶液中腐蚀 24 h。同时对析出的氢气使用滴定管进行收集, 每 2 h 记录 1 次。为保持溶液浓度稳定, NaCl 溶液每 12 h 更换 1 次, 腐蚀结束后, 将样品取出放入配制好的铬酸盐中, 利用超声波清洗 10 min。样品取样位置如图 1 所示。

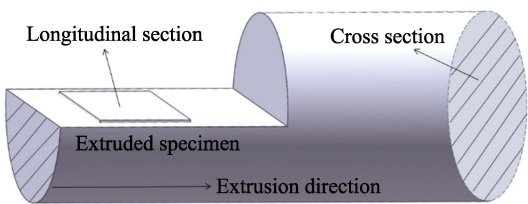


图 1 合金取样位置
Fig.1 Alloy sampling location

公式(1)计算析氢速率:

$$P_H = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta V \times M}{A \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中: P_H 为腐蚀速率, mm/a; ΔV 为腐蚀过程中氢气总析出量, mL; M 为氢气产生速率与合金质量损失速率之间的关系, 其值为 0.001 083, g/mL; A 为腐蚀表面积, cm²; t 为时间, h; ρ 为失重测量试样密度, g/cm³。

2 结果及分析

2.1 显微组织

图 2 为挤压态 TX31 和 TXZ31 两种合金的 X 射线衍射谱 (XRD)。由图分析可知, 两种合金均由 α-Mg

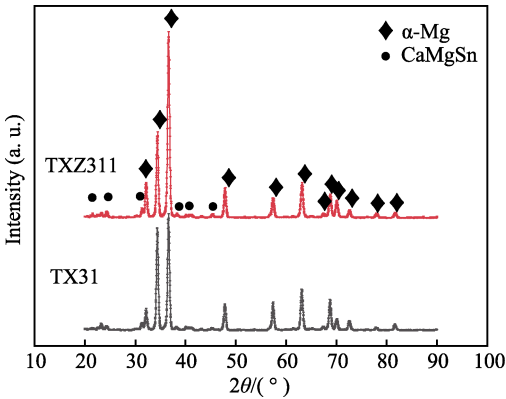


图 2 挤压态 TX31 和 TXZ311 合金 XRD 图
Fig.2 XRD of extruded TX31 and TXZ311 alloys

和 CaMgSn 两种相组成, Zn 元素并未与其他元素形成新相。此外, 两种合金第二相基本以 CaMgSn 相存在, 这主要与 Sn/Ca 质量比有关, 当 Mg-Sn-Ca 合金中 Ca 和 Sn 的质量比为 1:3 时, 合金第二相主要以 CaMgSn 相存在^[19]。

图 3 表示挤压态 TX31 和 TXZ31 两种合金的金相显微组织及 SEM 图。观察发现, TX31 合金存在大量未再结晶拉长的晶粒, 而 TXZ31 合金中发生了大量的动态再结晶, 组织基本上为均匀的等轴晶。结果表明, Zn 元素的添加可以促进 TX31 合金的动态再结晶过程。此外, TX31 合金和 TXZ31 合金中的第二相沿着 ED 方向直线分布, 对两种合金第二相进行能谱分析, 发现两种合金第二相均由颗粒状 CaMgSn 相组成 (如 A 和 B 点所示), 添加 Zn

元素后, 第二相面积分数增加, 但并未改变 CaMgSn 相形貌。

对挤压态 TX31 和 TXZ31 合金进行 EBSD 显微组织分析, 如图 4 所示。TX31 合金呈现明显的双重晶粒结构, 由少量细小的等轴再结晶晶粒组织和沿挤压方向被拉长的非再结晶晶粒组织组成, 未动态再结晶的晶粒尺寸高达 70 μm , 平均晶粒尺寸却为 3.6 μm , 组织极为不均匀。而 TXZ31 合金的晶粒平均尺寸约为 5.1 μm , 组织较为均匀, 动态再结晶程度高, 说明动态再结晶过程晶粒发生了长大, 并且从极图上可以看出, Zn 的添加使合金(0001)基面织构强度增加。对两种合金动态再结晶程度统计 (蓝色部分表示动态再结晶晶粒) 可以得出, TXZ31 合金的动态再结晶程度远高于 TX31 合金。

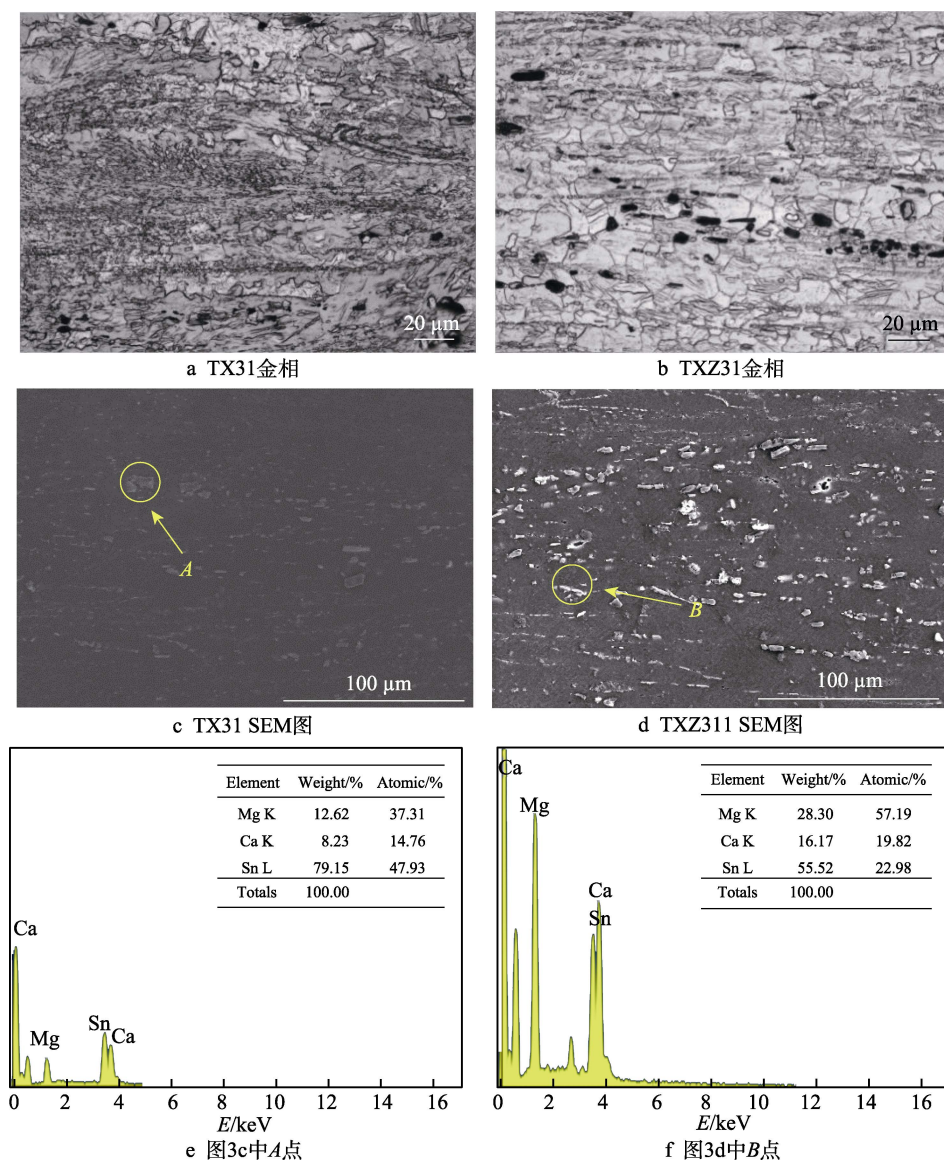


图 3 TX31 和 TXZ31 合金的金相组织及 SEM

Fig.3 Metallographic structure and SEM of TX31 and TXZ31 alloys: a-b) metallographic pictures of TX31 and TXZ31 alloys are shown respectively; c-d) SEM images of TX31 and TXZ31 alloys are shown respectively; e-f) EDS images of TX31 and TXZ31 alloys are shown respectively

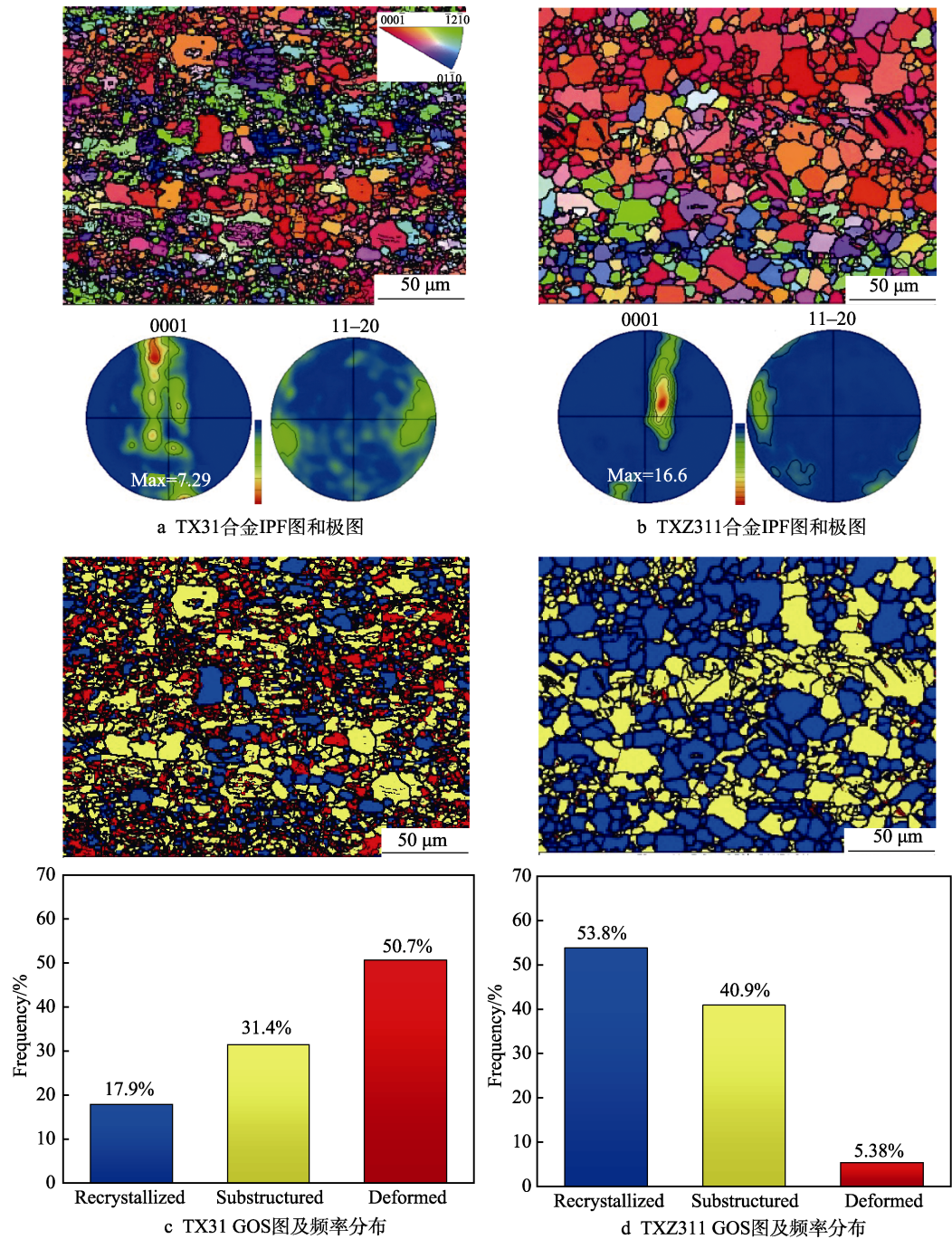


图 4 TX31 和 TXZ311 合金的 EBSD 织构分析
Fig.4 EBSD texture analysis of TX31 and TXZ311 alloys: a-b) represents the IPF diagram and polar diagram of TX31 alloy and TXZ311 alloy respectively; c-d) represents the GOS diagram of TX31 alloy and TXZ311 alloy respectively (blue -recrystallized, yellow-substructured, red-deformed)

2.2 腐蚀性能

图 5 为两种合金浸泡 24 h 后的宏观照片和 SEM 图片。对比发现, 腐蚀 24 h 后, 沿挤压方向的两种合金表面均有腐蚀后留下的带状腐蚀坑。其中 TX31 合金表面腐蚀较为严重, 只剩下部分能观察到金属光泽, 相对于 TX31 合金, TXZ311 合金表面腐蚀程度较小, 腐蚀凹坑较少, 其表面大部呈金属光泽, 这主要是由于 α -Mg 受到腐蚀溶解, 而含有第二相的组织

后发生腐蚀造成的。

TX31 和 TXZ311 两种合金浸泡 24 h 的氢气体积和平均腐蚀速率变化如图 6 所示。图 6a 中 TX31 合金析出氢气量远高于 TXZ311 合金, 其析氢量与浸泡时间呈线性关系, 表明每个时间段所产生的氢气量几乎相等, 表明合金表面的腐蚀膜层并不致密, 未起到保护作用。而 TXZ311 合金在腐蚀 12 h 后析氢量明显减缓, 表明合金表面可能形成了钝化膜, 阻碍了合金表面进一步腐蚀^[18]。根据析氢量计算出两种合金的腐

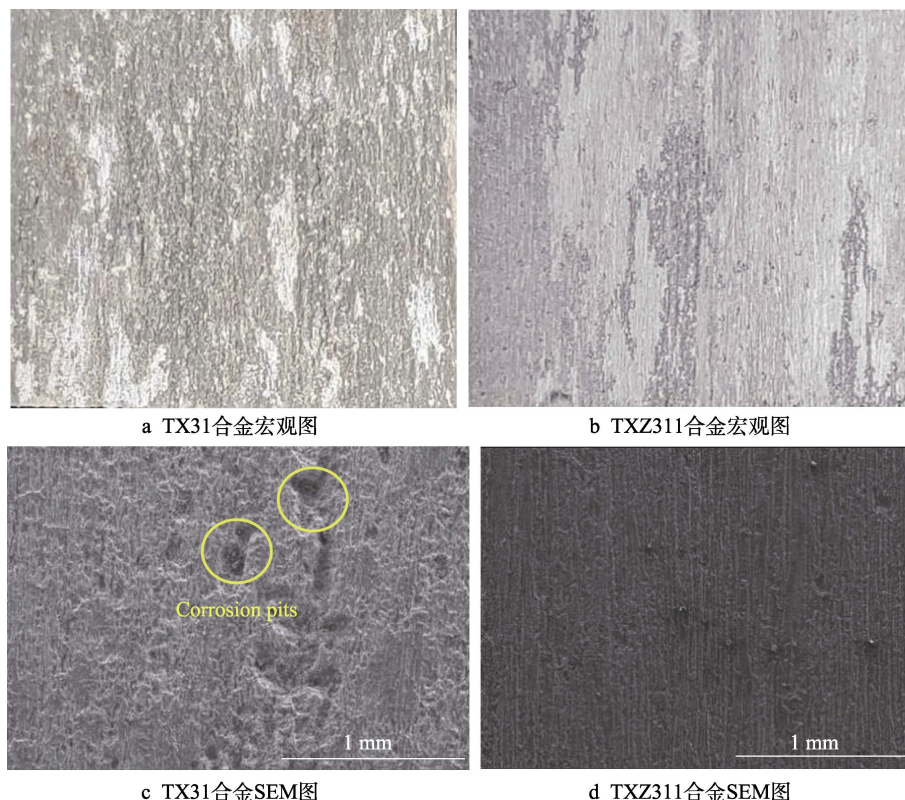


图 5 挤压态 TX31 和 TXZ311 合金的宏观图片和 SEM 图
Fig.5 Macro and SEM images of extruded TX31 (a,c) and TXZ311 (b,d) alloys

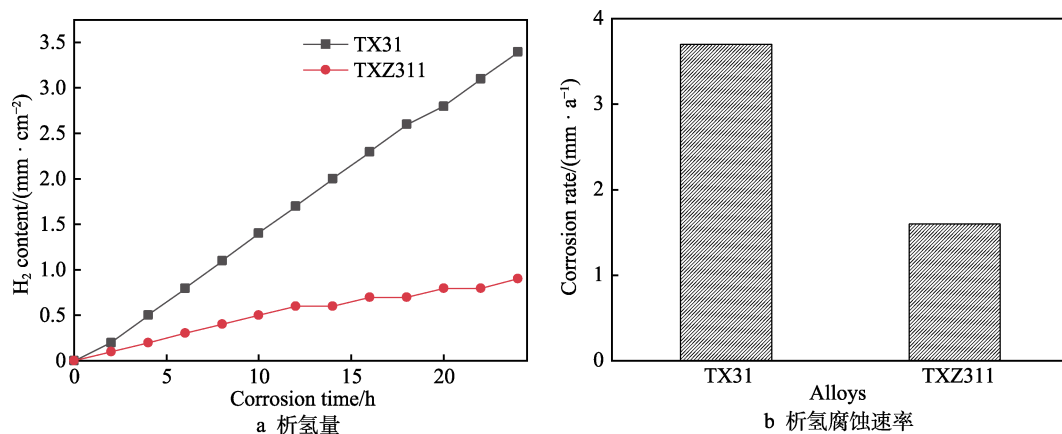


图 6 挤压态 TX31 和 TXZ311 合金析氢腐蚀
Fig.6 Hydrogen evolution corrosion of extruded TX31 and TXZ311 alloys: a) hydrogen content; b) corrosion rate

蚀速率如图 6b 所示, TXZ311 合金的析氢速率 (1.6 mm/a) 远低于 TX31 合金 (6.3 mm/a), 可以得出 TXZ311 合金的耐蚀性显著提高, 即加入 1%Zn 元素可以降低 TX31 合金的腐蚀速率。

图 7 为 TX31 和 TXZ311 浸泡 24 h 纵截面金相图片和未清除腐蚀产物的 SEM 显微图及其 EDS 能谱分析。对比图 7a 和图 7b 发现, 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后, 发现 TX31 合金组织受到的侵蚀最为严重, 腐蚀深度达到 350 μm , TXZ311 合金的腐蚀深度仅达到 90 μm 。根据 SEM 和 EDS 可知, TX31 合金中腐蚀产物主要由 O、Mg 和少量 Sn 元素组成, 腐蚀膜层

较稀疏且未完全覆盖于基体表面, 黏附力较弱, 这与图 6a 析氢量相对应。与此相反, TXZ311 合金的腐蚀产物主要由 O、Mg 和少量 Sn、Zn 元素组成, 腐蚀膜层较密集并完全覆盖于合金表面, 这是由于 Zn 元素的添加提高了腐蚀膜层的致密度, 增加了膜层与基体之间的黏附力, 有效阻碍了 Cl^- 的侵蚀。

图 8 为挤压态 TX31 和 TXZ311 合金的极化曲线和 Nyquist 图。一般来说, 阴极极化曲线表示水还原的析氢反应, 而阳极极化曲线表示镁基体的溶解。塔菲尔曲线拟合结果如表 2 所示, 发现 TX31 合金的腐蚀电位低于 TXZ311 合金, 腐蚀电流密度高于 TXZ311

合金, 表明 TXZ311 合金的耐蚀性高于 TX31 合金。极化曲线与浸泡试验结果相一致。通常来说, 极化曲线中腐蚀电位是热力学参数, 而腐蚀电流密度是动力学参数, 反映的是材料的腐蚀速率, 实际应用中主要采用极化曲线来表征材料的耐蚀性能^[20]。为进一步研究两种合金的腐蚀机理, 两种合金的阻抗谱以 Nyquist 曲线图表示, 如图 8b 所示。在阻抗图上发现, TXZ311 合金在任何频率下的容抗弧都最大, 表明其表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻最高, 动态腐蚀过程中氧化产物膜具有较好的稳定性, 在一定程度上能够阻碍 α -Mg 基体的腐蚀, 表明其耐蚀性最好^[21]。使用图 8c 的电路对两合金进行拟合, 结果见表 2。其中, NaCl 溶液电阻和腐蚀产物膜电阻分别用 R_s 和

R_t 表示, R_L 与 L 串联表示合金表面发生了点蚀区, 常相位角元件 CPE_{dl} 与电阻 R_{ct} 并联用来拟合等效电路中的高频容抗弧。 R_L 值越大表示电化学速率越小, 腐蚀速率越慢。 R_t 值越大表示腐蚀膜层越耐蚀。在表 2 中, $R_L(TXZ311) > R_L(TX31)$, $R_t(TXZ311) > R_t(TX31)$ 。所以, TXZ311 合金的耐蚀性高于 TX31 合金, 该结果与上述结论一致。

综上, TX31 和 TXZ311 两种合金在腐蚀过程中表面均产生点蚀, 但 TXZ311 合金的产物膜破坏速率及点蚀扩展均小于 TX31 合金。从图 6a 中的析氢规律来看, TX31 合金表面发生腐蚀后, 析氢量与时间呈线性关系, 合金表面生成的氧化膜并未起到保护作用, 使得腐蚀坑不断的形成, 合金耐蚀性相对较差。

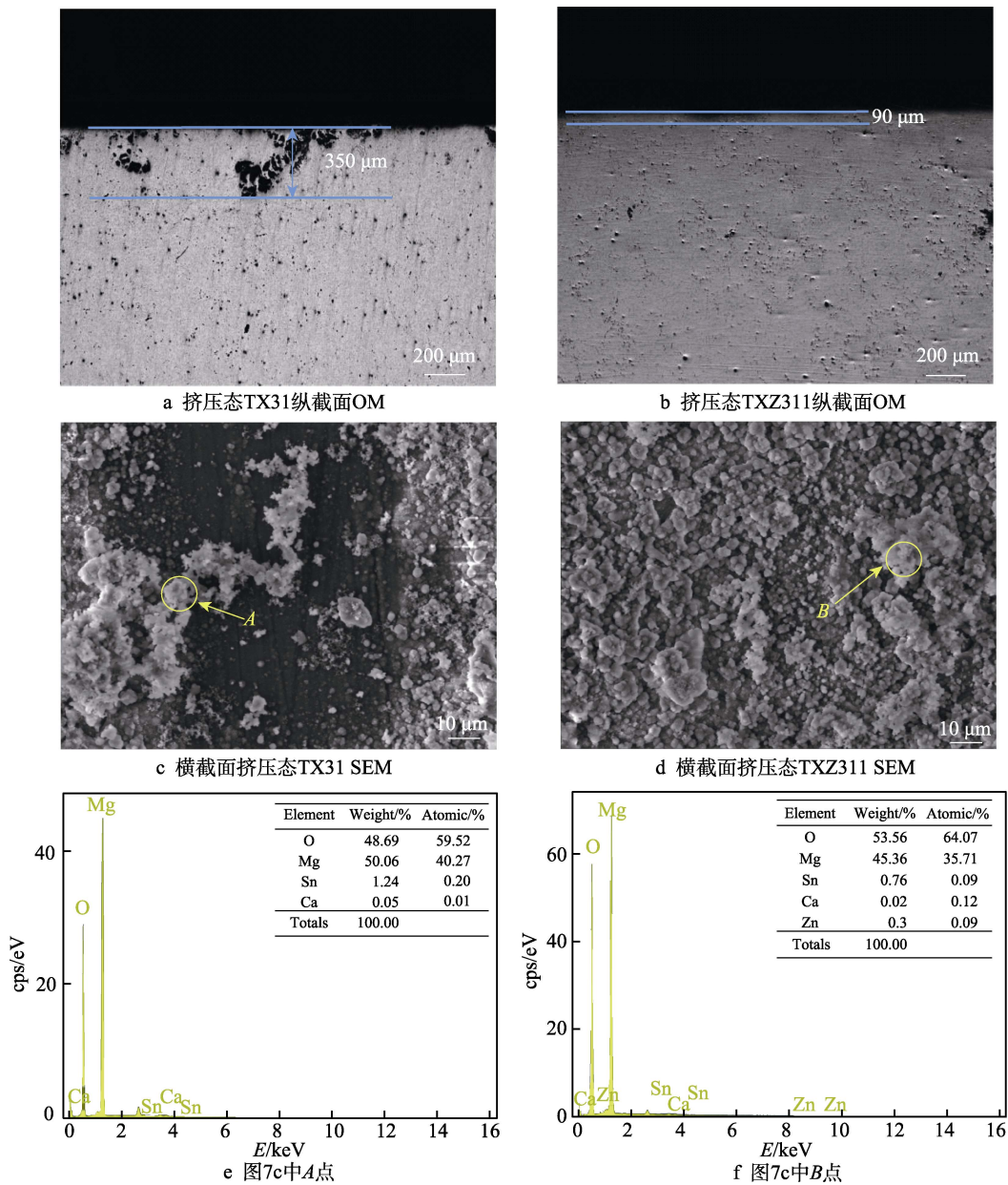


图 7 挤压态 TX31 和 TXZ311 浸泡 24 h 纵截面金相图片和横截面未清除腐蚀产物的 SEM 图及 EDS
Fig.7 Metallographic picture of longitudinal section, SEM picture and EDS of cross section without removing corrosion products after 24 h immersion of extruded TX31 and TXZ311: a, c, e) TX31 alloy; b, d, f) TXZ311 alloy

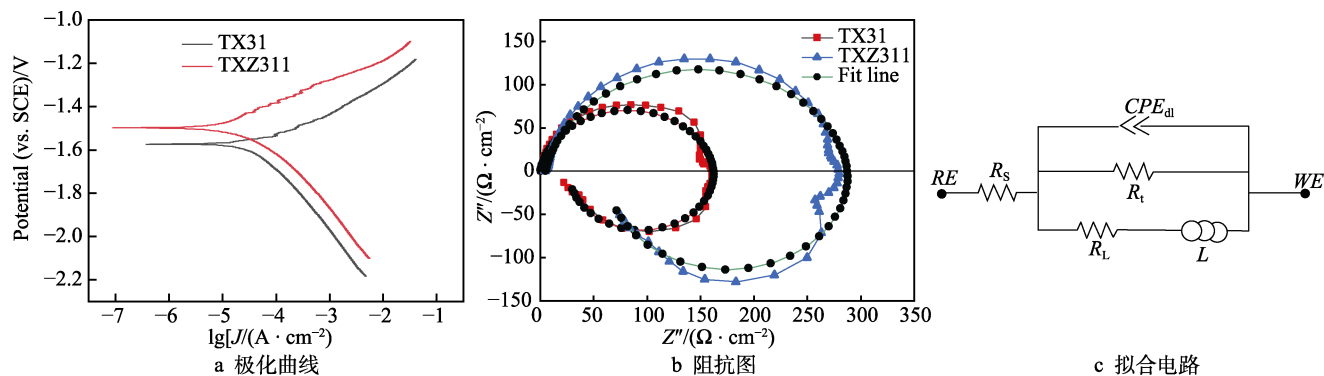


图 8 挤压态 TX31 和 TXZ311 合金的极化曲线、Nyquist 图及拟合电路

Fig.8 Extruded TX31 and TXZ311 alloys: a) polarization curve; b) Nyquist diagram; c) fitting circuit

表 2 挤压态 TX31 和 TXZ311 合金极化曲线及阻抗拟合结果

Tab.2 Polarization curves and Impedance fitting results of extruded TX31 and TXZ311 alloys

Alloy	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE		$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$L/(\text{H}\cdot\text{cm}^2)$
				Y_1	n_1			
TX31	-1.57	6.95×10^{-5}	3.6	5.1×10^{-5}	0.90	163.2	31.7	411.6
TXZ311	-1.49	1.02×10^{-5}	4.9	4.7×10^{-5}	0.87	285.8	71.7	976.4

而在 TXZ311 合金中,析氢量在 12 h 后明显降低,表明合金表面形成的氧化膜较稳定,能够有效地阻止腐蚀液进一步向基体渗透,表现出较优异的耐蚀性能。

3 讨论

镁合金的耐蚀性是由晶粒、组织均匀性及缺陷密度等因素共同作用的结果^[22]。有研究表明,较小的晶粒尺寸能够提高镁合金的耐蚀性,合金中的第二相对镁合金的腐蚀行为也起着至关重要的作用^[2,23]。当镁合金浸入 3.5%NaCl 溶液中时,第二相通常作为微阴极,与镁基体之间会发生电偶腐蚀,导致第二相周围的镁基体被迅速腐蚀^[24]。若第二相的体积分数较高且分布更加均匀,则在镁基体上形成更加密集、更加紧凑的腐蚀膜层,该腐蚀膜层将作为屏障阻碍腐蚀的进行;反之则腐蚀膜层松散,加速合金的腐蚀^[25-28]。

材料主要在晶体表面的缺陷(如晶界和位错)处发生腐蚀,由于晶体缺陷区域具有较高的能量,氧化膜也容易在这些缺陷处成核。晶界处形成的氧化膜不稳定,容易开裂使 Cl^- 渗透到金属内部。镁中晶界作为电极在 Mg 基体表面形成的 MgO 层并不稳定,容易开裂,使得 Cl^- 和水分子渗透到金属内部。由于 Mg 基体和氧化膜层之间的结构不连续,在氧化镁层中还会出现拉应力^[29]。Orlov 等^[30]和 Argade 等^[31]都认为,在单位面积上引入高比例的晶界,特别是动态再结晶晶粒(高角晶界)可以降低拉应力。然而,拉应力的降低是基于在钝化环境中稳定的氧化膜的形成。当氧化膜在腐蚀环境中黏附力较弱时,拉应力会加速氧化镁氧化物层的开裂,晶界越多,越多的面积会产生拉应力。

本研究中 TX31 和 TXZ311 合金的腐蚀机理如图 9 所示。TXZ311 合金耐腐蚀性的提高可以归因于晶粒组织的均匀性、腐蚀膜层的稳定性以及织构的强度。首先 TX31 合金中晶粒尺寸虽然低于 TXZ311 合金,但晶粒组织极为不均匀,呈明显的双峰晶粒结构。与此相反,在添加 Zn 元素后的 TXZ311 合金中,晶粒大小较为均匀,变形组织显著降低,动态再结晶程度增加,组织较为均匀,使 TXZ311 合金的晶界得到强化,抑制了阴极的析氢反应,从而阻碍阳极溶解。其次,相对于局部腐蚀较为严重的 TX31 合金(如图 5c 所示),TXZ311 合金具有更加均匀的腐蚀膜层,这是由于 Zn 元素的添加增加了膜层与基体之间的黏附力,提高了腐蚀膜层的致密度,腐蚀发生时形成了较为致密的氧化膜覆盖于合金表面,有效延缓了镁基体的腐蚀(如图 7d 所示)^[32]。

此外,织构对合金耐蚀性也有很大的影响,有研究表明经过变形的镁合金能够使基面织构强度增加从而提高合金耐蚀性,这是由于基面具有更高的原子密度以及更高的激活能^[33]。对于 Mg, (0001) 平面具有最高的原子密度 (1.13×10^{19} atoms/ m^2), 其次是 (11-20) 平面 (6.94×10^{18} atoms/ m^2), 然后是 (10-10) 平面 (5.99×10^{18} atoms/ m^2)^[34], Mg (0001)、(11-20) 和 (10-10) 平面的表面能分别为 15.4、29.9、30.4 kJ/mol, 紧密排列的平面具有较高的原子配位和较高的结合能,从而具有较低的表面能和较高的溶解活化能^[35]。在较低表面能面上的原子溶解的速度相对较慢。因此, (0001) 平面在所有镁平面中腐蚀速率最低。Song 等^[35]研究了多晶 Mg 的晶体取向和电化学腐蚀,发现基面更稳定,阳极极化电流密度更低,阻抗更大,表面膜层更薄。Xin 等^[36]研究了织构对

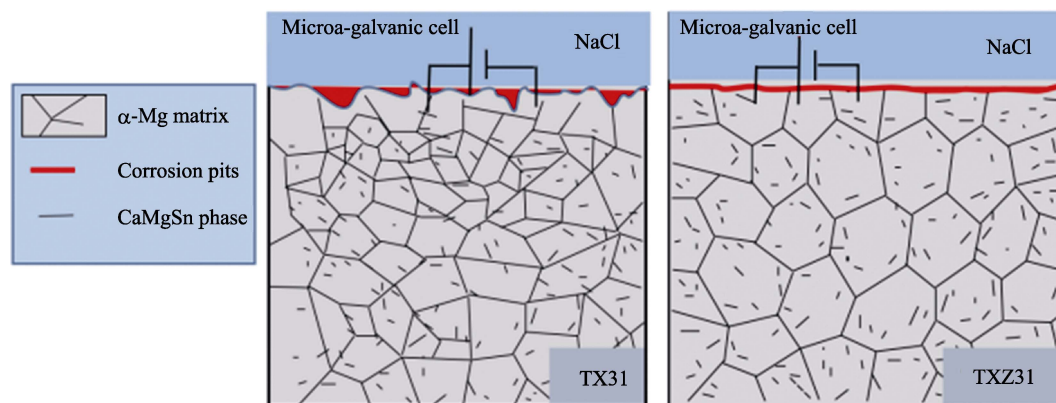


图 9 挤压态 TX31 和 TXZ31 合金在腐蚀机理示意图

Fig.9 Corrosion mechanism of homogenized TX31 and TXZ31 alloys

AZ31 合金腐蚀速率的影响, 发现其腐蚀速率随着 {0001} 织构强度的降低和 {10-10}/<11-20> 织构强度的增加而显著增加。而本文中 TX31 合金的 {0001} 基面织构强度为 7.29, Zn 元素的添加使 {0001} 基面织构强度达到 16.68, 提高了近 1.3 倍, 这也是 TXZ31 合金耐蚀性提高的原因。

4 结论

1) 挤压态 TX31 (Mg-3Sn-1Ca) 和 TXZ31 (Mg-3Sn-1Ca-1Zn) 合金第二相均由 CaMgSn 相组成, Zn 元素的添加促进了挤压态 TX31 合金的动态再结晶程度, 改善了 TX31 合金组织的不均匀性, 使 TXZ31 合金具有分布更加均匀的 CaMgSn 相。

2) Zn 元素的添加提高了 TX31 合金腐蚀膜层的黏附力, 使腐蚀膜层更加均匀, 有效阻碍了腐蚀的进行。

3) TXZ31 合金具有比 TX31 合金更高的动态再结晶分数, 晶粒大小较为均匀, 其基面织构强度由 7.29 提高到 16.6, 这也是其耐蚀性较好的原因。

参考文献:

- [1] 宋雨来, 刘庆, 王海洋. 挤压镁合金腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 112-119.
SONG Yu-lai, LIU Qing, WANG Hai-yang. Progress in Corrosion and Protection of Extruded Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 112-119.
- [2] JIANG Ping-li, BLAWERT C, BOHLEN J, et al. Corrosion Performance, Corrosion Fatigue Behavior and Mechanical Integrity of an Extruded Mg₄Zn_{0.2}Sn Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 59: 107-116.
- [3] PAN Hu-cheng, QIN Gao-wu, XU Ming, et al. Enhancing Mechanical Properties of Mg-Sn Alloys by Combining Addition of Ca and Zn[J]. Materials & Design, 2015, 83: 736-744.
- [4] SUN Y S, WEN K Z, YUAN G Y. Effect of Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55-60.
- [5] BOBY A, SRINIVASAN A, PILLAI U T S, et al. Mechanical Characterization and Corrosion Behavior of Newly Designed Sn and Y Added AZ91 Alloy[J]. Materials & Design, 2015, 88: 871-879.
- [6] KAVYANI M, EBRAHIMI G R, EZATPOUR H R, et al. Microstructure Refinement, Mechanical and Biocorrosion Properties of Mg-Zn-Ca-Mn Alloy Improved by a New Severe Plastic Deformation Process[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1640-1662.
- [7] CHANG L L, TANG H, GUO J. Strengthening Effect of Nano and Micro-Sized Precipitates in the Hot-Extruded Mg-5Sn-3Zn Alloys with Ca Addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 703: 552-559.
- [8] RASHED H M M A, MESBAH M B. Effects of Sn Addition on Dynamic Grain Growth in a Binary Mg-1Ca Alloy[J]. Materials Research Express, 2021, 8(7): 1-10.
- [9] ZHANG Yang, CHEN Xiao-yang, LU Ya-lin, et al. Microstructure and Mechanical Properties of As-Extruded Mg-Sn-Zn-Ca Alloy with Different Extrusion Ratios[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(11): 2190-2198.
- [10] CHAI Yan-fu, HE Chao, JIANG Bin, et al. Influence of Minor Ce Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-1.0Sn-0.6Ca Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 37: 26-37.
- [11] BURIKOVA, VILMA, BURIK, et al. Microstructure and Micromechanical Properties of As-cast Mg-Sn-Ca and Mg-Sn-Mn Alloys[C]// Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and their Application. USA: Wiley-VCH, 2007: 37-42.
- [12] KIM J H, CHOI J W, KIM Y H, et al. Microstructures and Thermal Properties of Mg-Sn-Ca Alloys: Casts and Extrusions[J]. International Journal of Thermophysics, 2015, 36(10): 2666-2673.
- [13] ABU LEIL T, HORT N, DIETZEL W, et al. Microstru-

- cture and Corrosion Behavior of Mg-Sn-Ca Alloys after Extrusion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 40-44.
- [14] ZHAO Chao-yong, PAN Fu-sheng, PAN Hu-cheng. Microstructure, Mechanical and Bio-Corrosion Properties of As-Extruded Mg-Sn-Ca Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1574-1582.
- [15] CAI Shu-hua, LEI Ting, LI Nian-feng, et al. Effects of Zn on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Mg-Zn Alloys[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(8): 2570-2577.
- [16] HA H Y, KANG Jun-yun, YANG Jie, et al. Limitations in the Use of the Potentiodynamic Polarisation Curves to Investigate the Effect of Zn on the Corrosion Behaviour of As-Extruded Mg-Zn Binary Alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 426-433.
- [17] HA H Y, KANG Jun-yun, YIM C D, et al. Role of Hydrogen Evolution Rate in Determining the Corrosion Rate of Extruded Mg-5Sn-(1-4wt%)Zn Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 275-285.
- [18] GONG C, HE X, YAN X. Corrosion Behavior of Mg-Ca-Zn Alloys with High Zn Content[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 152: 1-8.
- [19] WANG Chun-ming, GUO Shuai, ZENG Lu-ming, et al. Effects of Second Phases on Microstructure, Microhardness, and Corrosion Behavior of Mg-3Sn-(1Ca) Alloys[J]. Materials, 2019, 12(16): 2515.
- [20] JAEHO K, SOO-MIN B, HOSEOK J, et al. Role of Microalloyed Sm in Enhancing the Corrosion Resistance of Hot- Rolled Mg-8Sn-1Al-1Zn Alloy[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109425.
- [21] YIN Si-qi, DUAN Wen-chao, LIU Wen-hong, et al. Influence of Specific Second Phases on Corrosion Behaviors of Mg- Zn-Gd-Zr Alloys[J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108419.
- [22] HU Tong, XIAO Wen-long, WANG Fang, et al. Improving Tensile Properties of Mg-Sn-Zn Magnesium Alloy Sheets Using Pre-Tension and Ageing Treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 1494-1504.
- [23] JIANG Ping-li, BLAWERT C, SCHARNAGL N, et al. Mechanistic Understanding of the Corrosion Behavior of Mg₄Zn_{0.2}Sn Alloys: From the Perspective View of Microstructure[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108863.
- [24] BAEK S M, KANG J S, KIM J C, et al. Improved Corrosion Resistance of Mg-8Sn-1Zn-1Al Alloy Subjected to Low- Temperature Indirect Extrusion[J]. Corrosion Science, 2018, 141: 203-210.
- [25] 赖勇来, 李旺, 金华兰, 等. AZ91D 镁合金耐腐蚀性膜层的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 235-243.
- LAI Yong-lai, LI Wang, JIN Hua-lan, et al. Corrosion Behavior of Corrosion Resistant Film on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 235-243.
- [26] CHENG De, WEN Chen, BAI Jing-ying, et al. Corrosion Behavior of Chemical Oxidation Film of Magnesium Alloy in NaCl Solution[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 719(2): 022092.
- [27] CHEN Yong-hua, YAO Wen-hui, WU Liang, et al. Effect of Microstructure on Layered Double Hydroxides Film Growth on Mg-2Zn-xMn Alloy[J]. Coatings, 2021, 11(1): 59.
- [28] HUANG Hua-liang, YANG Wen-lu. Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy in Distilled Water[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(7): 6044-6055.
- [29] LUO Y F, DENG Y L, Guan L Q, et al. The Microstructure and Corrosion Resistance of As-extruded Mg-6Gd-2Y-(0-1.5) Nd-0.2Zr Alloys [J]. Materials & Design, 2020, 186: 108289.
- [30] ORLOV D, RALSTON K D, BIRBILIS N, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Mg Alloy ZK60 after Processing by Integrated Extrusion and Equal Channel Angular Pressing[J]. Acta Materialia, 2011, 59(15): 6176-6186.
- [31] ARGADE G R, PANIGRAHI S K, MISHRA R S. Effects of Grain Size on the Corrosion Resistance of Wrought Magnesium Alloys Containing Neodymium[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 145-151.
- [32] LIU Chang, WANG Qing, HAN Bin, et al. Second Phase Effect on Corrosion of Nanostructured Mg-Zn-Ca Dual-Phase Metallic Glasses[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(5): 1546-1555.
- [33] KÖNIG U, DAVEPON B. Microstructure of Polycrystalline Ti and Its Microelectrochemical Properties by Means of Electron-Backscattering Diffraction (EBSD)[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(1-2): 149-160.
- [34] LIU Ming, QIU Dong, ZHAO Ming-chun, et al. The Effect of Crystallographic Orientation on the Active Corrosion of Pure Magnesium[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(5): 421-424.
- [35] SONG Guang-ling, MISHRA R, XU Zhen-qing. Crystallographic Orientation and Electrochemical Activity of AZ31 Mg Alloy[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(8): 1009-1012.
- [36] XIN Ren-long, LI Bo, LI Ling, et al. Influence of Texture on Corrosion Rate of AZ31 Mg Alloy in 3.5wt.% NaCl[J]. Materials & Design, 2011, 32(8-9): 4548-4552.

责任编辑: 万长清