

AZ91-3Ca 镁合金组织结构和电化学反应行为的研究

王冬晓, 王忠军, 张 涛, 褚 旭, 王洪斌, 周 乐

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及电化学测试法和失重法研究了铸态 AZ91-3Ca 镁合金分别在退火处理前后的相组成以及不同退火处理条件下的腐蚀行为。结果表明, 铸态 AZ91-3Ca 镁合金主要由基体 α -Mg 相和沿着晶界附近分布的网状共晶相组成。共晶相中含有 α -Mg 相, 实心块状 β -Mg₁₇Al₁₂ 相和鱼骨状 (Mg,Al)₂Ca 相等。300 和 400 °C 退火处理后合金的组织结构没有明显变化, 但是在较高退火温度 500 °C 下保温 2.0 h 后, β -Mg₁₇Al₁₂ 相溶解促进了一种含有 Mg, Al, Zn, Ca 4 种元素的四元相的生成。在 500 °C 保温 16.0 h 后, 基体中 Al 元素含量最多, 且分布均匀, 在 NaCl 水溶液中耐蚀性能最佳, 其自腐蚀电位为 -1330 mV, 电流密度为 1.222×10^{-4} A/cm², 腐蚀速率为 0.11 mg/cm²·h。

关键词: AZ91-3Ca; 退火; 组织; 相; 腐蚀

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 文章编号: 1002-185X(2018)09-2735-08

镁合金作为一种新型的结构材料, 具有密度小, 比刚度和比强度高, 良好的导热性能, 优良的铸造性能和良好的生物兼容性等特点^[1,2], 在电子通讯业, 汽车行业和航空航天领域显示出广阔的应用前景^[3,4]。AZ91 镁合金是商用镁合金, 但是其中存在的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相, 呈网状不连续分布, 且其熔点低, 当合金使用温度超过 130 °C 时, β -Mg₁₇Al₁₂ 相开始软化, 其钉轧晶界和抑制高温晶界转动的作用减弱, 使得 AZ91 镁合金的耐热性降低^[5]。

Ca 在镁合金中是一种有效的阻燃元素, 在镁合金中加入 Ca, 镁合金的表面形成了 CaO 层和 CaO 与 MgO 混合层组成的氧化膜, 可以提高镁合金的着火点, 改善镁合金的阻燃性^[6]。Ca 作为碱土元素, Al 与 Ca 的电极电位差比 Mg 与 Ca 的电极电位差大, 因此 Ca 元素抑制 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的形成, 取而代之形成热稳定性更高的晶间第二相^[7]。Ca 的密度比 Mg 的密度小, 在镁合金中加入 Ca 可以减轻合金的重量。

在镁合金中加入 0.1%~0.2% 的 Ca 未形成新相或沉淀物, 而是溶入 β -Mg₁₇Al₁₂ 相中, 并提高了 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的热稳定性^[8]。在 AZ91 镁合金中加入 1%~2% 的 Ca, 可以细化晶粒, 使该合金的抗拉强度得到提高^[9,11]。在合金中加入 1.0%~1.5% 的 Ca 可以显著提高镁合金的耐蚀性^[12]。然而, 对于含高 Ca 的镁合金耐蚀性能以及退火处理对镁合金的组织结构和电化

学腐蚀性能的影响在文献中鲜有报道。本实验针对 AZ91-3Ca 退火处理的组织结构变化过程以及不同热处理状态下的电学性能变化进行研究, 为改善高 Ca 镁合金的耐蚀性能提供理论依据。

1 实 验

实验原料为本课题组自制的 AZ91-3Ca 铸态镁合金, 主要成分 (质量分数, %) 为: 9.0Al, 1.0Zn, 3.0Ca, 0.3Mn, 余量为 Mg。将铸锭切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样。将试样用铝箔密封且在坩埚中沙封防止氧化, 对试样在箱式电阻炉中进行退火处理。退火温度为 300, 400, 500 °C, 时间分别为 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 h (为了研究极限状态下的组织结构, 对 400 和 500 °C 条件下进行加试, 保温时间为 16.0, 24.0 h), 保温后水淬。将试样经过 240#~3000# 不同型号的砂纸打磨后, 用金刚石研磨膏抛光, 经乙醇清洗并吹干, 用腐蚀液 (苦味酸 5 g、乙酸 5 g、无水乙醇 100 mL、蒸馏水 10 mL) 对合金表面进行腐蚀, 腐蚀时间约为 10 s, 然后依次用蒸馏水、无水乙醇清洗后吹干, 采用 Axiokop 2 型金相显微镜观察金相组织照片, 用 Zeiss-ΣIGMA HD 扫描电子显微镜观察镁合金的 SEM 形貌并做 EDS 能谱分析。选取退火处理前后的试样进行打磨抛光并清洗吹干后, 采用型号为 X'pert Powder 的 X 射线衍射仪对试样进行相结构分析。

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51374128, 51404137); 辽宁科技大学研究生教育改革与科技创新创业项目 (LKDYC201609)

作者简介: 王冬晓, 女, 1993 年生, 硕士生, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5929535, E-mail: 872959915@qq.com

电化学测试采用型号为 CHI600D 的电化学工作站, 测试采用三级电极体系, 工作电极为 AZ91-3Ca 镁合金, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。对试样测试面抛光后, 用乙醇清洗并用吹风机吹干。分别测定试样在 0.3 mol/L NaCl, NaF 和 NaOH 水溶液中的极化曲线, 试样与水溶液的接触面的面积为 1 cm^2 , 非测试面用疏水性绝缘物质密封, 测试温度为室温。扫描范围 $-2 \sim -1 \text{ V}$, NaOH 水溶液扫描范围为 $-2 \sim 0 \text{ V}$, 扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

盐水浸泡实验采用室温下 pH=7, 浓度为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液。试样主要有铸态 AZ91-3Ca 镁合金和 500 °C 下退火处理后的 AZ91-3Ca 镁合金。盐水浸泡之前, 将试样先后用 240#~1200 #的水砂纸进行打磨, 去除表面的油污和附着物, 然后用蒸馏水清洗, 吹干后使用型号为 LQ10001A 的电子天平称出试样的原始重量。然后将试样连续浸泡在 NaCl 溶液中, 试样浸泡时间分别为 4.0~32.0 h, 而后将腐蚀试样用蒸馏水清洗干净, 去除外表面覆盖的疏松腐蚀产物、再称量腐蚀后试样的重量, 采用失重法确定平均腐蚀速率。

2 结果与分析

2.1 退火前组织

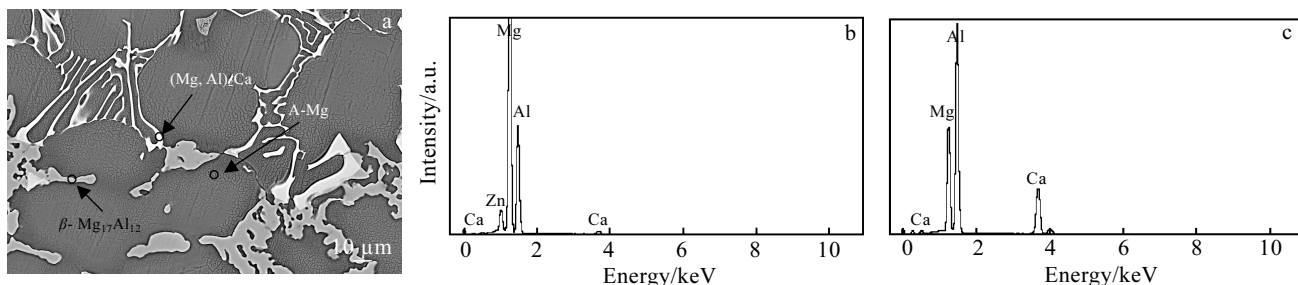


图 1 铸态 AZ91-3Ca 的 SEM 照片及 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和 Al_2Ca 相的 EDS 能谱分析

Fig.1 SEM images of as-cast AZ91-3Ca magnesium alloy (a), and EDS analysis of $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase (b) and Al_2Ca phase (c)

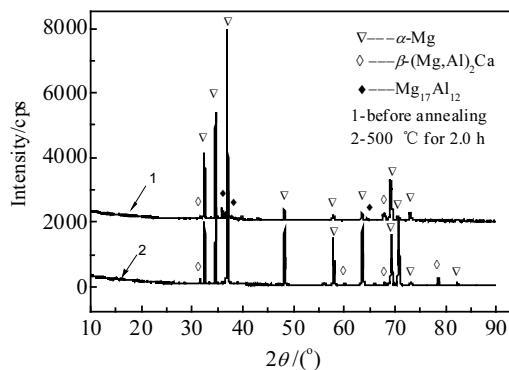


图 2 铸态 AZ91-3Ca 镁合金退火前后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast AZ91-3Ca magnesium alloy before and after annealing

图 1a 为电子显微镜下铸态 AZ91-3Ca 镁合金的 SEM 照片, 由图可以看出: AZ91-3Ca 镁合金主要由基体 $\alpha\text{-Mg}$ 相和沿晶界附近分布的网状共晶相组成。对共晶相中的实心块状相和鱼骨状相做 EDS 分析(图 1b 和 1c), 可知: 实心块状相中的 Mg, Al, Ca 和 Zn 的原子分数分别为: 61%, 35%, 2%和 2%, 鱼骨状相中的 Mg, Al, Ca 的原子分数为: 24%, 55%和 21%。

图 2 为退火处理前后的 AZ91-3Ca 镁合金的 XRD 测试结果, 结合图 1 中的 EDS 能谱结果, 同时参考文献[13], 推断该实心块状相为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 鱼骨状相为 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相。该合金铸态组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 相, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相组成, 500 °C 退火 2.0 h 后, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相消失, 合金中的剩余物相主要为 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相。图 2 中图谱 2 为 500 °C 退火 2.0 h 后 AZ91-3Ca 镁合金的 XRD 分析结果。因为四元未知相的含量较少, XRD 没有检测出来。

图 3a 为铸态 AZ91-3Ca 镁合金的 SEM 照片, 对其 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中的 Al 含量进行了 EDS 线扫描(图 3b), 可知: $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相附近的 Al 元素含量高于基体 $\alpha\text{-Mg}$ 。

2.2 退火后组织

图 4a~4j 为 AZ91-3Ca 镁合金在不同温度和不同保温时间退火处理后的 SEM 照片。图 4a 为 AZ91-3Ca 镁

合金 300 °C 退火 8.0 h 后的形貌, 由于退火温度低, 镁合金的组织结构没有发生变化。图 4b 为该合金在 400 °C 退火 24.0 h 后形貌, 在该合金中仍存在大块的 $\alpha\text{-Mg}$, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 形成的共晶相, 试样的组织结构也没有太大变化, 由于长时间退火处理, 化学成分在基体 $\alpha\text{-Mg}$ 相晶粒内部有趋于均匀的趋势。图 4c 为 AZ91-3Ca 镁合金在 500 °C 退火 0.5 h 后的形貌, 试样中的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相没有发生变化, $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相没有溶解。随着时间的延长, 500 °C 退火 1.0 h 后(图 4d), 该合金中的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相有明显的溶解, 大片的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔化断裂成小的片状相。图 4e 为 AZ91-3Ca 镁合金在 500 °C 退火 2.0 h 的形貌, 试样中的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相已经消失, 这是由于退火温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 远高于 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的熔点 ($457\text{ }^{\circ}\text{C}$), 而且 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为高温软化相, 热稳定性较差, 因此在高温条件下, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相能够在短时间内熔解。鱼骨状的 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相也开始熔化, 同时, 在晶界处形成少量含有 Mg, Al, Zn, Ca 4 种元素的未知相。图 5 是四元相的 EDS 能谱结果, 四元相的 Mg, Al, Zn, Ca 的质量分数分别为 58%, 32%, 7%, 3%。图 4f 为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 4.0 h 后的 SEM 照片, 四元相附近有块状的相出现, 该相是由鱼骨状的 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 相中的 Mg 熔解后形成的块状 Al_2Ca 相。 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 8.0 h (图 4g) 后, 鱼骨状相条状已经割裂成长板条状, 对其 $\alpha\text{-Mg}$ 基体进行 EDS 线扫描如图 6 所示, 图 6b 为图 6a 中直线部分的 Al 元素线扫描结果, $\alpha\text{-Mg}$ 基体中 Al 元素已经均匀分布在晶内。图 4h 为 AZ91-3Ca 镁合金在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 16.0 h 后的形貌, $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 已经由长条状变为短板条状, 且弥散在晶界处, 短板条状相中 Mg 含量已经由铸态组织中的 21% 变为 9%, 根据文献[13]可知: Al_2Ca 熔点为 $1079\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比 Mg_2Ca 相更稳定, 故该短板条状相为 Al_2Ca 相。 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 24.0 h 后 (图 4i), 试样的内部板条状和块状的 Al_2Ca 均匀弥散在晶界处, 如

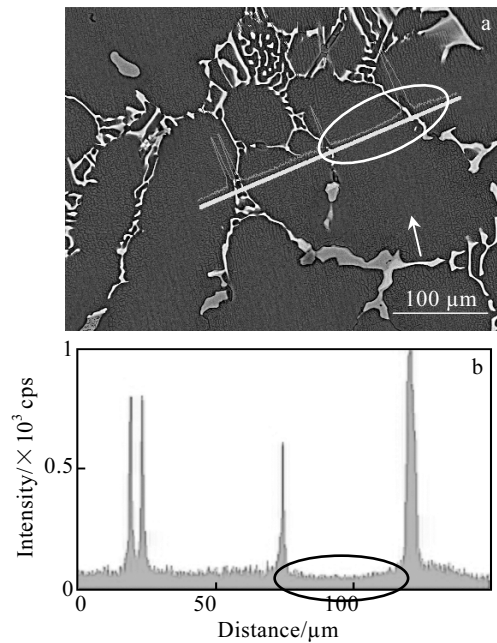


图 3 铸态 AZ91-3Ca 的 SEM 照片和 Al 元素的线扫描结果
Fig.3 Morphology (a) and line scanning of Al element in Fig.3a (b) of as-cast AZ91-3Ca magnesium alloy

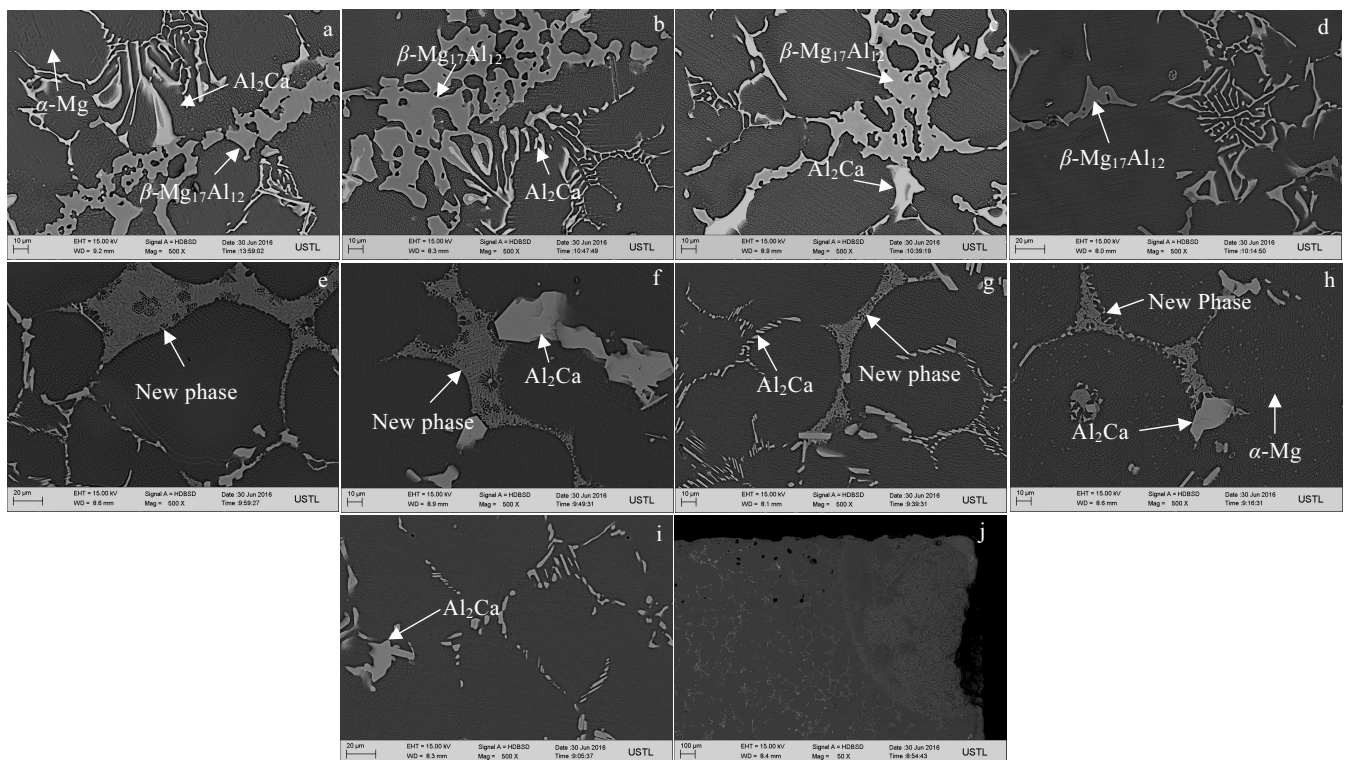


图 4 退火处理后合金共晶相的 SEM 照片

Fig.4 SEM morphologies for eutectics in AZ91-3Ca alloy after homogenization: (a) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8.0 h; (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24.0 h; (c) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 h; (d) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.0 h; (e) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.0 h; (f) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.0 h; (g) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8.0 h; (h) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16.0 h; (i) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24.0 h and (j) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24.0 h

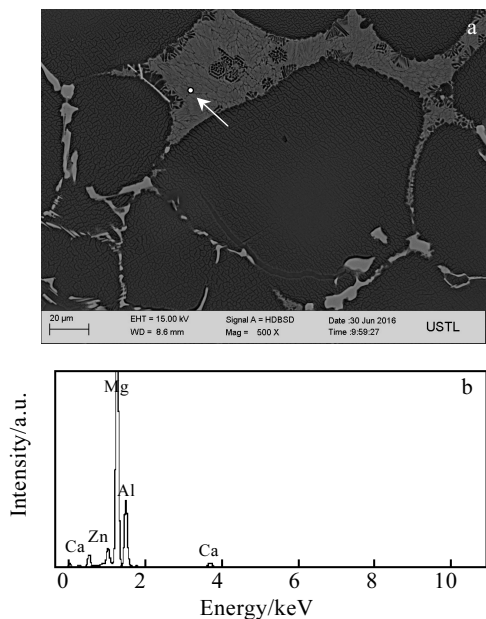


图 5 500 °C 退火 2.0 h 后生成的网状相的 SEM 照片和 EDS 能谱分析结果

Fig.5 SEM image (a) and EDS analysis (b) of the network phase after annealing at 500 °C for 2.0 h

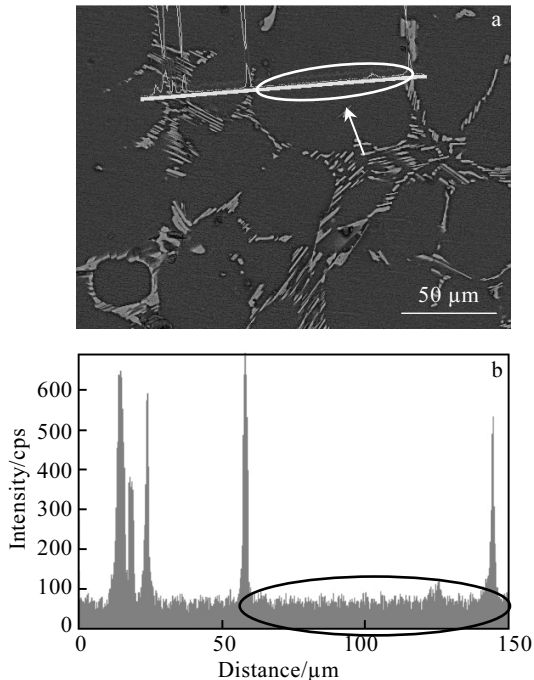


图 6 500 °C 退火 8.0 h 试样的 SEM 照片和 Al 元素的线扫描分析

Fig.6 SEM image (a) and line scanning of Al element (b) of as-cast AZ91-3Ca magnesium alloy annealed at 500 °C for 8.0 h

图 4j 所示, 合金内部只有少量的 Mg-Al-Zn-Ca 四元相, 大部分的 Mg-Al-Zn-Ca 四元相迁移到合金角部。

图 7 为 500 °C 退火过程合金(Mg, Al)₂Ca 相中的 Mg 含量和 α-Mg 基体中的 Al 含量变化图, 随着时间的延长, (Mg, Al)₂Ca 相逐渐分解为 Al₂Ca 和 Mg。α-Mg 基体中 Al 元素也随着退火时间的延长发生变化, 保温时间 0~16.0 h 时, α-Mg 基体中 Al 元素含量逐渐提高, 保温 16.0 h 时基体 Al 含量最多, 质量分数为 9%。保温时间超过 16.0 h 后, α-Mg 基体 Al 含量下降, 保温 24.0 h 后, α-Mg 基体中元素 Al 的质量分数为 8%。

2.3 腐蚀性能

金属离子的吉布斯自由能均小于 0, 反应离子式为 $\text{Me}=\text{Me}^{n+}+n\text{e}^-$ 。在 Mg 的多种合金体系中, 当部分金属形成离子时的 ΔG 比形成 Mg^{2+} 的 ΔG 还要小时, 那么这些金属会被优先腐蚀, Mg 基体会得到保护, 反之亦然^[14]。由图 8 可知: 基体中的 Al 和 Ca 元素可以保护 α-Mg 不受腐蚀^[15]。

AZ91 镁合金中的 β 相在腐蚀过程中具有双重作用, 它既可以作为阻挡层减缓腐蚀的进行, 也可作为微电偶腐蚀的阴极而加速基底的腐蚀。β 相在腐蚀过程中的作用取决于其在合金中的数量和分布情况。细小且连续分布的 β 相能够有效阻止腐蚀的进行。相反, 如果合金中 β 相的数量较少, 且分布不连续, 则 β 相作为有效的微电池阴极而加速合金的腐蚀^[16,17]。固溶体中的 Al 元素可以提高 α-Mg 相的耐蚀性, α-Mg 的腐蚀速率通常会随着 Al 含量的提高而降低^[18,19]。

图 9 为 500 °C 条件下退火不同时间的 AZ91-3Ca 镁合金在 0.3 mol/L 的 NaCl 水溶液中的极化曲线, 阳极分支明显, 这是由于阳极极化区域没有发生钝化现

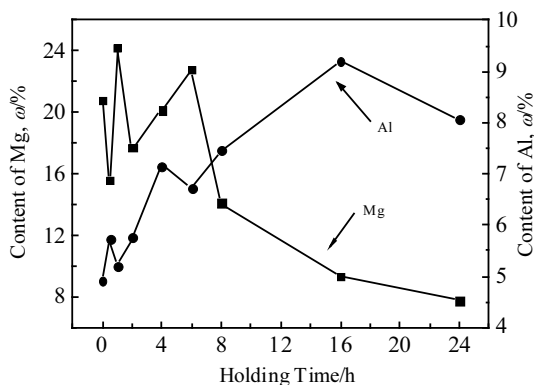


图 7 500 °C 退火不同时间的 AZ91-3Ca 镁合金(Mg, Al)₂Ca 相中 Mg 的质量分数和 α-Mg 基体中 Al 含量的质量分数

Fig.7 Content of Mg in (Mg, Al)₂Ca phase and Al in α-Mg for AZ91-3Ca magnesium alloy at 500 °C for different annealing time

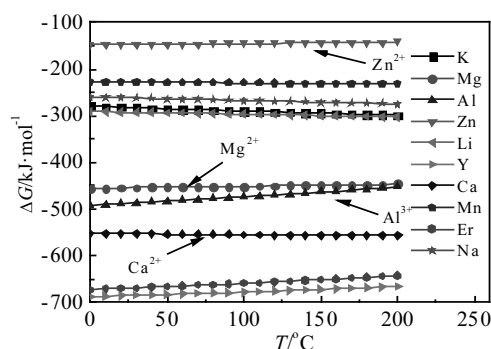


图8 部分金属腐蚀反应的吉布斯自由能

Fig.8 Gibbs free energy changes in electrochemical corrosion process of the metal [15]

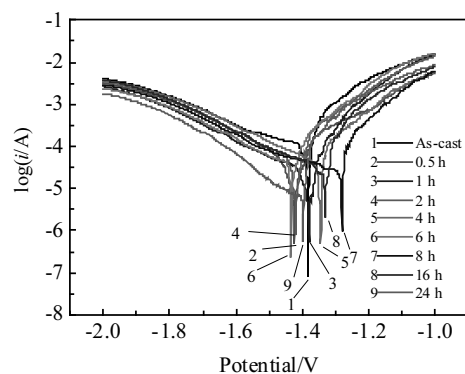


图9 500 °C不同时间退火处理后 AZ91-3Ca 镁合金在 0.3 mol/L 的 NaCl 水溶液中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of AZ91-3Ca magnesium alloy in 0.3 mol/L NaCl solution after annealing for different time at 500 °C

表1 500 °C退火处理试样在 NaCl 水溶液中的塔菲尔拟合数据

Table 1 AZ91-3Ca magnesium alloy polarization curve fitting data at 500 °C in NaCl aqueous solution

Alloy	AZ91-3Ca	500 °C, 1 h	500 °C, 2 h	500 °C, 4 h	500 °C, 6 h	500 °C, 8 h	500 °C, 16 h	500 °C, 24 h
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-1384	-1381	-1420	-1345	-1434	-1281	-1330	-1389
$I_{\text{corr}}/\times 10^{-4} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	2.051	2.92	2.21	1.19	1.35	1.136	1.222	3.33

为了能明显观察出 500 °C 退火试样在 NaCl 水溶液中的腐蚀速率, 选取 NaCl 水溶液的浓度为 3.5%。图 10 为 AZ91-3Ca 镁合金在 500 °C 条件下退火不同时间后在 3.5% 的 NaCl 水溶液中的腐蚀速率曲线, 不同状态试样的腐蚀速率随着浸泡时间的延长逐渐增大, 其中退火前的试样在浸泡 32.0 h 后的腐蚀速率为 0.92 mg/cm²·h。500 °C 退火 16.0 h 后的 AZ91-3Ca 镁合

象。随着腐蚀电位的逐渐增大, 腐蚀电流也随之增大, 析氢速率明显增大, 加快腐蚀进程, 发生点蚀。极化曲线不光滑, 可推断出合金表面上有局部腐蚀情况发生, 有相当一部分电子被电解液中的氢离子夺走而产生氢气。该氢气可对镁电极表面附近的电解液起到一种“搅动”作用, 有利于腐蚀产物离开电极表面, 部分恢复镁电极的活性^[14]。阴极表现为析氢反应, 阳极表现为镁合金活性溶解。

表 1 为 500 °C 各试样在 0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中的极化曲线拟合数据。500 °C 保温 0.5 h 后, 基体中的 α -Mg, β -Mg₁₇Al₁₂ 和 Al₂Ca 形成的共晶相没有被破坏, 自腐蚀电位为 -1423 mV, 耐蚀性能没有明显变化。500 °C 保温 1.0 h 后, β -Mg₁₇Al₁₂ 相已经明显熔解, 网状连续的 β 相已经不连续分布, 导致合金中微电偶数量增加, 基体中 Al 元素增多, 自腐蚀电位为 -1381 mV。500 °C 保温 2.0 h 后, 网状分布的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相消失, (Mg, Al)₂Ca 相开始熔解, α -Mg 基体中的 Al 元素急剧增加, 合金的耐蚀性能提高。随着时间的延长, 基体 α -Mg 中的 Al 元素逐渐趋于均匀, 500 °C 退火 8.0 h 后基体 α -Mg 中的 Al 元素已经变得均匀, (Mg, Al)₂Ca 相变成长条状, 自腐蚀电位为 -1281 mV, 比铸态 AZ91-3Ca 的自腐蚀电位提高了 103 mV, 电流密度为 1.136×10⁻⁴A/cm²。500 °C 保温 16.0 h 后的 AZ91-3Ca 镁合金的自腐蚀电位为 -1330 mV, 电流密度为 1.222×10⁻⁴A/cm², 这是由于 α -Mg 基体中的 Al 含量达到 9 %, 保护了镁合金不受腐蚀。500 °C 退火 24.0 h 后的 AZ91-3Ca 镁合金中 α -Mg 基体的 Al 元素含量降低, 同时, Al₂Ca 相更加细小, 增加了镁合金中的微电偶, 耐腐蚀性能下降。

金的腐蚀速率最低, 浸泡 32.0 h 后的腐蚀速率为 0.11 mg/cm²·h, 这是由于退火处理后基体中 Al 元素含量的提高。500 °C 退火 24.0 h 后的试样的腐蚀速率明显高于其他试样, 浸泡 32.0 h 后的腐蚀速率达到 2.48 mg/cm²·h, 耐蚀性能最差, 这与极化曲线分析结果基本一致。

图 11 为 500 °C 条件下退火不同时间的 AZ91-3Ca

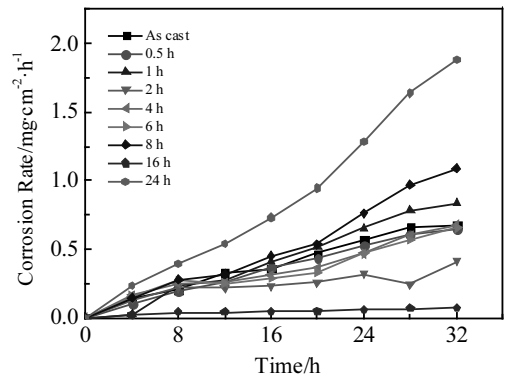


图 10 500 °C 不同退火时间处理试样在 3.5% 的 NaCl 水溶液中的腐蚀速率

Fig.10 Corrosion rate of different magnesium alloys in 3.5% NaCl solution

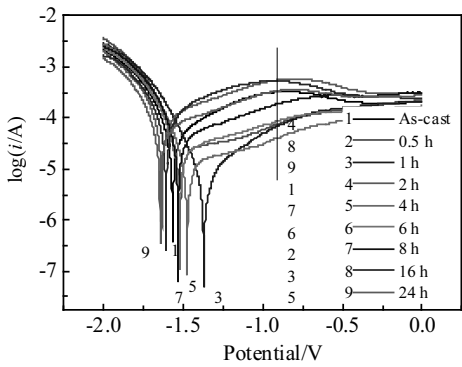


图 11 500 °C 退火处理后 AZ91-3Ca 镁合金在 0.3 mol/L 的 NaF 水溶液中的极化曲线

Fig.11 Polarization curves of AZ91-3Ca magnesium alloy in 0.3 mol/l NaF solution after annealing for different time at 500 °C

镁合金在 0.3 mol/L 的 NaF 水溶液中的极化曲线，在电压为-1.5~-0.4 V 时，阳极分支明显，但是在电压达到-0.4 V 时，不同时间退火处理后试样的极化曲线的电流密度趋于一致，集中在-4.0~-3.5 A·cm⁻²。这是由于在极化过程中，有少量的 F⁻ 随着反应的进行，在合金表面逐渐形成 MgF₂ 钝化膜，阻碍了合金进一步腐蚀和阳极溶解。

表 2 为 500 °C 各试样在 0.3 mol/L 的 NaCl 水溶液中的极化曲线的塔菲尔拟合数据，试样在 NaF 水溶液中的自腐蚀电位在-1635~-1369 mV，其中，保温 1.0 h 后的自腐蚀电位最高，为-1369 mV；试样在 NaF 水溶液中的电流密度是在 NaCl 水溶液中的 1/10 左右，保温 4.0 h 后的电流密度最小，为-1.183×10⁻⁵ A/cm²。由于在极化过程中产生了阻碍进一步腐蚀的 MgF₂ 钝化膜，导致退火处理引起的合金内部组织结构的变化对合金在 NaF 水溶液中的电化学性能的影响不大。

图 12 为 500 °C 条件下退火不同时间的 AZ91-3Ca 镁合金在 0.3 mol/L 的 NaOH 水溶液中的极化曲线，极化曲线很光滑，可以看出镁合金表面没有发生明显的局部腐蚀，阳极电流平直化，随着电压的增大，电流密度向 4.0 A/cm² 靠近，这是由于在极化过程中产生一层 Mg(OH)₂ 保护膜，保护合金表面，使其不受腐蚀。

表 3 为 500 °C 各试样在 0.3 mol/L 的 NaOH 水溶液中极化曲线的塔菲尔拟合数据。该合金在 NaOH 水溶液中的自腐蚀电位与其在 NaF 水溶液中的自腐蚀电位相近，电流密度也为在 NaCl 水溶液中的 1/10 左右，腐蚀速率较慢。在极化过程中产生的 Mg(OH)₂ 保护了镁合金表面，使得退火处理引起的合金内部组织结构的变化对镁合金在 NaOH 水溶液中的电化学性能没有影响。

表 2 500 °C 退火处理试样在 NaF 水溶液中的塔菲尔拟合数据

Table 2 AZ91-3Ca magnesium alloy polarization curve fitting data at 500 °C in NaF aqueous solution

Alloy	AZ91-3Ca	500 °C, 1 h	500 °C, 2 h	500 °C, 4 h	500 °C, 6 h	500 °C, 8 h	500 °C, 16 h	500 °C, 24 h
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-1567	-1369	-1635	-1474	-1524	-1532	-1609	-1645
$I_{\text{corr}}/\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	4.010	5.738	8.334	1.183	2.121	3.683	7.516	4.883

表 3 500 °C 退火处理试样在 NaOH 水溶液中的塔菲尔拟合数据

Table 3 AZ91-3Ca magnesium alloy polarization curve fitting data at 500 °C in NaOH aqueous solution

Alloy	AZ91-3Ca	500 °C, 1 h	500 °C, 2 h	500 °C, 4 h	500 °C, 6 h	500 °C, 8 h	500 °C, 16 h	500 °C, 24 h
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-1619	-1586	-1541	-1413	-1600	-1570	-1601	-1621
$I_{\text{corr}}/\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	7.953	5.316	4.303	1.887	4.512	5.618	5.122	6.919

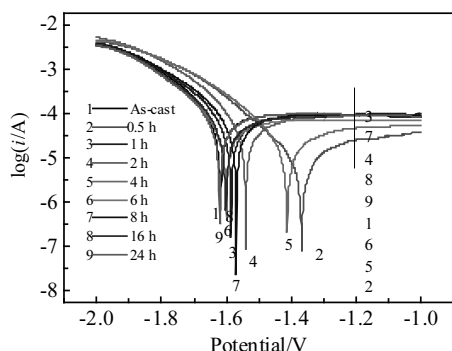


图 12 500 °C 退火处理后 AZ91-3Ca 镁合金在 0.3 mol/L 的 NaOH 水溶液中的极化曲线

Fig.12 Polarization curves of AZ91-3Ca magnesium alloy in 0.3 mol/L NaOH solution after annealing at 500 °C

3 结 论

1) 铸态 AZ91-3Ca 主要由基体 α -Mg 相, β -Mg₁₇Al₁₂ 相和 (Mg,Al)₂Ca 相等构成。在 300 和 400 °C 条件下退火, β -Mg₁₇Al₁₂ 相和 (Mg,Al)₂Ca 相没有明显溶解。

2) AZ91-3Ca 镁合金在 500 °C 保温 2.0 h 退火处理后, β -Mg₁₇Al₁₂ 相完全消失, 新生成一种含有 Mg, Al, Zn, Ca 4 种合金元素的四元相。在 500 °C, 8.0 h 退火处理后, 基体中 Al 元素已经分布均匀, 500 °C, 24.0 h 时, 基体中 Mg-Al-Zn-Ca 四元相向合金角部聚集。

3) AZ91-3Ca 镁合金在 NaF, NaOH 水溶液中有钝化现象, 热处理对其耐蚀性能影响不明显。然而, 该合金在 NaCl 水溶液中, 500 °C 条件下退火 16.0 h 后的试样耐蚀性能最佳, 自腐蚀电位为 -1330 mV, 电流密度为 1.222×10^{-4} A/cm², 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 32.0 h 后的腐蚀速率为 0.11 mg/cm²·h。其原因是基体中 Al 元素含量增加, 提高了合金的自腐蚀电位。

参考文献 References

[1] Zhao Zhanyong, Guan Renguo, Wang Xiang *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(4): 447
 [2] Wang Wen (王文), Wang Kuaishe (王快社), Guo Qiang (郭强) *et al. The Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J] 2012, 41(9): 1522
 [3] Wang Jingfeng (王敬丰), Gao Shan (高珊), Pan Fusheng (潘复生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1029

[4] Inoue H, Sugahara K, Yamamoto A *et al. Corrosion Science*[J], 2002, 44: 603
 [5] Wang Zhongjun (王忠军), Xu Yang (徐阳), Zhu Jing (朱晶) *et al. The Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2012, 41(6): 500
 [6] Cheng Suling (程素玲), Yang Gencang (杨根仓), Fan Jianfeng (樊建锋). *Foundry*(铸造)[J], 2005, 54(2): 141
 [7] Kim S K, Lee J K, Cho H. *Proc Magnesium Technology*[C]. USA: TMS, 2005: 285
 [8] Ming Xuegang (闵学刚), Zhu Wen (朱旻), Sun Yangshan (孙扬善) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2002, 10(1): 93
 [9] Ming Xuegang (闵学刚), Sun Yangshan (孙扬善), Du Wenwen (杜温文) *et al. Journal of Southeast University, Natural Science Edition*(东南大学学报, 自然科学版)[J], 2002, 32(3): 409
 [10] Cheng Suling (程素玲), Yang Gencang (杨根仓), Fan Jianfeng (樊建锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1400
 [11] Liu Wei (刘威), Bai Pucun (白朴存), Cui Xiaoming (崔晓明) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(12): 51
 [12] Feng Chong (冯冲), Li Mingzhao (李明昭), Hou Yang (侯阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 41
 [13] Xu Yang (徐阳). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2012: 28
 [14] Bamberger M. *Mater Sci Technol*[J], 2001, 17(1): 15
 [15] Liu Yue (刘悦). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2016: 10
 [16] Wang Naiguang (王乃光), Wang Richu (王日初), Peng Chaoqun (彭超群) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 43(6): 2120
 [17] Song Guangling. *Advanced Engineering Materials*[J], 2005, 7: 563
 [18] Liu Yue (刘悦), Wang Zhongjun (王忠军) *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1571
 [19] Zhang S F, Hu G H, Zhang R F. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2010, 20: s660

Microstructure and Electrochemical Behavior of AZ91-3Ca Magnesium Alloy

Wang Dongxiao, Wang Zhongjun, Zhang Tao, Chu Xu, Wang Hongbin, Zhou Le
(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: The microstructure of as-cast AZ91-3Ca magnesium alloy before and after annealing treatment and the corrosion behavior under different annealing conditions were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), electrochemical test and mass loss method. The results show that the as cast AZ91-3Ca alloy is mainly composed of matrix α -Mg phase and a network eutectic phase along the grain boundaries. The eutectic phase contains α -Mg phase, a solid block β -Mg₁₇Al₁₂ phase and a Mg(Al)₂Ca phase. The microstructures of the alloys annealed at 300 °C and 400 °C have no obvious change. After annealing at 500 °C for 2.0 h, the solution of β -Mg₁₇Al₁₂ phase promotes the precipitation of Mg, Al, Zn and Ca to form a new phase. After annealing at 500 °C for 16.0 h, the content of Al in the matrix is the most with uniform distribution and the corrosion resistance is the best in NaCl aqueous solution, for example its corrosion potential is -1330 mV, the current density 1.222×10^{-4} A/cm², and the corrosion rate 0.11 mg/cm²·h.

Key words: AZ91-3Ca; annealing; microstructure; phase; corrosion

Corresponding author: Wang Zhongjun, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929535, E-mail: zhongjunwang@126.com