

# 铸态 Mg-xAl(x=9%, 12%, 15%)合金的组织结构及腐蚀行为

郭艳萍<sup>1</sup>, 王亚宁<sup>1,2</sup>, 王金乐<sup>1</sup>, 董兆博<sup>1</sup>, 王琳<sup>1</sup>, 房大庆<sup>1,2</sup>, 刘宝胜<sup>1,2</sup>

(1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(2. 太原科技大学 山西省镁及镁合金工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

**摘要:** 通过半连续铸造的方法制备了 Mg-xAl (x=9%, 12%, 15%) 合金。采用 XRD、OM 和 SEM 分析研究了 Al 含量对铸态 Mg-Al 合金的组织结构变化的影响。同时, 利用浸泡腐蚀实验和动电位电化学极化曲线研究了 Mg-xAl 合金的耐蚀行为。最后, 通过 SEM 观察去除腐蚀产物后样品表面形貌, 研究了其腐蚀机理。结果表明: 3 种合金材料的组织都是由  $\alpha$ -Mg 相和  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相组成, 而且  $\beta$  相含量随着 Al 含量的增多而增多。3 种合金中随  $\beta$  相的增多, 合金的耐腐蚀性能逐渐增强, 即 Mg-15%Al 合金的耐腐蚀性能最好, Mg-9%Al 的最差。铸态 Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后, 表面都可以形成氧化膜, 随着 Al 含量增高, 膜层的稳定性增强。

**关键词:** 铸造 Mg-Al 合金; 组织结构; 腐蚀行为

**中图分类号:** TG146.22

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)08-2531-06

镁合金具有一系列的性能优势, 比如密度低、比强度、比刚度好, 铸造性能和加工性能好, 同时还具有低弹性模量, 减振抗噪等特点, 在 3C、航天航空及汽车等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。由于加工方便、成本低廉, Mg-Al 系合金成为目前应用最多的镁合金<sup>[4]</sup>, 如 AZ91、AZ80、AZ63、AZ31 及 AM60 等。然而, 不可回避的一个问题是镁合金的腐蚀<sup>[5-7]</sup>。因此, 针对镁合金的腐蚀行为及表面防护, 科研工作者们做了大量研究工作<sup>[8-11]</sup>。

例如, Li 等人<sup>[8]</sup>通过析氢腐蚀实验和电化学腐蚀方法, 分别研究了铸态、固溶 (T4) 及峰时效 (T6) 3 种状态下 AZ63 合金的腐蚀行为。结果显示虽然开始阶段由于氧化层的保护使 T4 合金腐蚀延缓, 但最终腐蚀速率最快。由于微电池原理使铸态及 T6 合金的活性增大, 但因腐蚀产物附着, 减缓了腐蚀。

另外, 在合金表面制备不同涂层可以为镁合金提供腐蚀防护作用<sup>[5,7]</sup>, 例如表面化学转化膜、阳极氧化膜、电镀、气相沉积等。其中, 金属间化合物  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 合金涂层, 可以对镁合金提供更好的保护。例如, 可以通过热扩散使 Al 扩散到 Mg 合金表层形成  $\beta$  合金涂层<sup>[9,10]</sup>。也可以预先在压铸模具表面冷喷涂  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

合金层, 压铸过程中, 在 AZ91D 镁合金表面通过物理及冶金结合, 形成  $\beta$  合金保护层是一种比较新的技术方法<sup>[11]</sup>。这种方法将喷涂层中表面形成的多孔缺点, 在压铸过程中转化为机械链锁, 而且压铸的高温熔液使涂层和基材之间产生一定的冶金键合作用, 这两者促进了涂层在基材的结合强度和可靠性。更重要的是冷喷涂  $\beta$  相合金涂层可以明显提高材料的腐蚀防护性能, 不仅可以明显地降低 AZ91D 镁合金基材的腐蚀速率, 而且还表现出显著的钝化行为。

然而, 上述所有方法中, 要么需要经过热处理, 可能对材料的组织及力学性能产生不利的影响, 要么制备涂层的工艺复杂, 需要更高制备成本。

众所周知, Al 作为合金元素一方面可以固溶到 Mg 基体提高其自腐蚀电位, 从而提高镁合金的腐蚀性能, 另一方面可以形成网状分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相, 从而可以阻止腐蚀进行<sup>[5,6,8,12,13]</sup>, 因此本研究主要针对高含量 Al (大于 9%) 合金化, 实现合金中较大比例的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, 研究 Al 含量对其显微组织和腐蚀性能的影响。

## 1 实验

实验以纯镁锭 (99.5%) 和纯铝锭 (99.98%) 为

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 山西省自然科学基金 (201701D121041); 山西省高校科技创新项目 (2017159); 山西省重点学科建设经费; 山西省重点研发计划 (重点) 项目 (201603D111004)

作者简介: 郭艳萍, 女, 1976 年生, 博士生, 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-2161126, E-mail: 489537738@qq.com

原材料, 采用中频感应电炉进行合金熔炼(保护气氛为干燥的空气+SF<sub>6</sub>混合气体)。首先, 将称重好的纯镁锭加入到预热温度约 500 °C 的坩埚中, 继续加热到 730 °C 左右时, 保温, 使镁锭全部融化。然后加入称重好的纯铝锭, 同时搅拌, 添加结束后, 加热到 760 °C 后静置 15 min。等温度降低到 700 °C 时, 浇注到直径为 110 cm 圆柱钢模中, 待冷却后取出铸锭。制备出 Mg-xAl (x=9%, 12%, 15%, 质量分数) 3 种合金, 取样并分别命名为#1、#2 和#3 合金。

采用金相显微镜(ZEISS)及 S-4800 型扫描电镜(Hitachi)观察合金的微观组织形貌, 采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Panalytical)进行物相分析。

采用动电位极化曲线和浸泡析氢实验 2 种方法对合金进行腐蚀行为研究。实验在室温下进行, 腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液, 研究试样面积 10 mm×10 mm, 剩余的面积用环氧树脂包裹保护。采用 Gamry reference 600 型电化学工作站进行极化曲线测试, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 工作电极为样品, 初始样品在溶液中静置 3 min, 待开路电位稳定后再进行测量, 扫描速率为 1.0 mV/s。

最后, 采用配有能谱仪的 S-4800 型扫描电镜(Hitachi)观察铸态 Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后样品的表面及截面腐蚀形貌。表面观察前, 将样品表面的腐蚀产物去除。

## 2 结果和讨论

### 2.1 显微组织

图 1 为#1、#2 和#3 三种合金的 X 射线衍射谱(XRD)。由图可知, 3 种合金都是由 α-Mg 和 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 两相组成。随着合金中 Al 的增加, 样品中 β 相的衍射峰强度逐渐增强, 表明组织中 β 相含量增多。

图 2 为不同 Al 含量镁合金的金相显微组织。可以看出, 3 种合金的组织都是由 α-Mg 基体相和 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相(图 2 中黑色箭头标记)组成, β 相含量

随着 Al 含量的增加而增多, 这和 XRD 分析结果完全吻合。而且在#1 样品中 β 相呈孤岛状分布在基体中(图 2a), 随着 Al 含量增多逐渐相互连接成为蠕虫状(图 2b), 最终在#3 合金中呈网状结构(图 2c)分布。

图 3 为不同 Al 含量镁合金的 SEM 组织形貌。相对金相组织, SEM 更清晰地观察到 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的分布和形态, 图中黑色为 α-Mg 基体, 白亮色的是 β 相。可见, 随着 Al 含量的增大, β 相含量增多的同时更加聚集、粗大, #3 合金中局部位置出现大片状的 β 相(见图 3c)。

图 4a 为#3 合金中 β 相的放大形貌及 EDS 分析位置(图中+标记的位置)。图 4b 是 EDS 分析谱线图及测试结果数值(原子分数 Mg:Al 接近 17:12)。可见, 当 Al 含量达到 15% 时 β 相形成比较典型的多孔状。事实上这是共晶组织, 孔的位置是 α-Mg, 在金相腐蚀时溶解形成的<sup>[9]</sup>。这种多孔结构对材料力学性能和腐蚀性能都有比较有益的影响<sup>[14]</sup>。

### 2.2 腐蚀性能

图 5 为 3 种合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 168 h 析出氢气变化曲线。众所周知, 1 mL 氢气析出大约有 1 mg 镁合金的溶解<sup>[15]</sup>。从曲线上可以

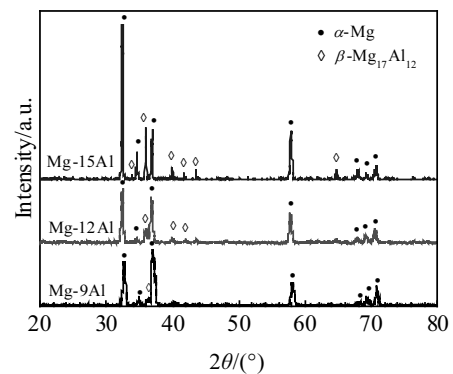


图 1 铸态 Mg-Al 合金的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of as-cast Mg-Al alloys

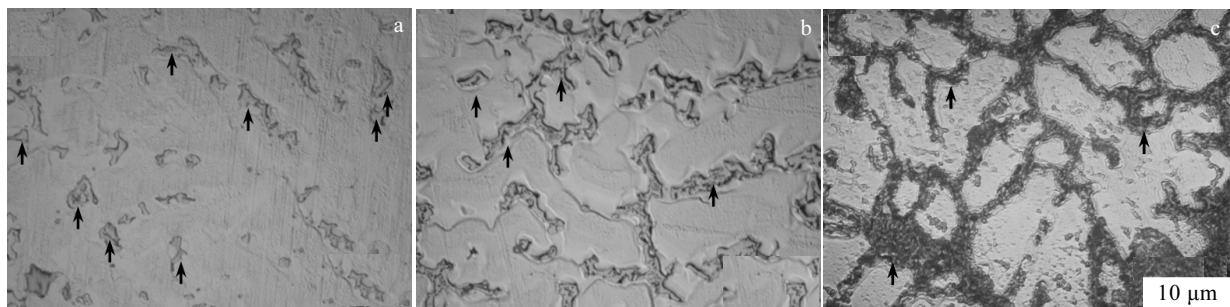


图 2 铸态 Mg-Al 合金的显微组织  
Fig.2 Optical microstructures of as-cast Mg-Al alloys: (a) #1 alloy, (b) #2 alloy, and (c) #3 alloy

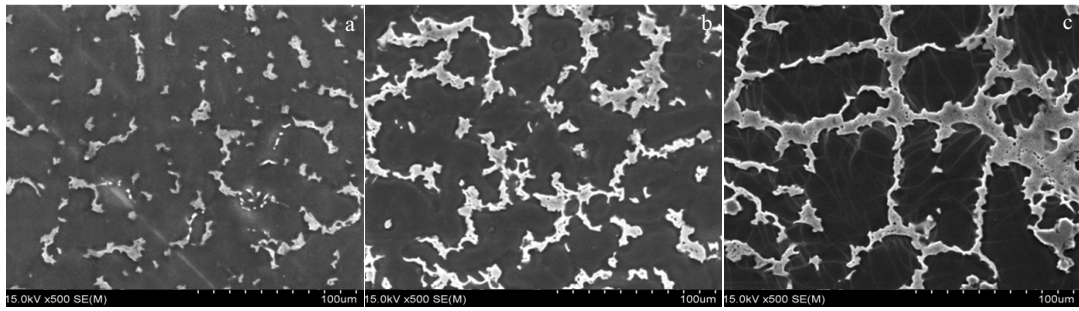


图 3 铸态 Mg-Al 合金的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of as-cast Mg-Al alloys: (a) #1 alloy, (b) #2 alloy, and (c) #3 alloy

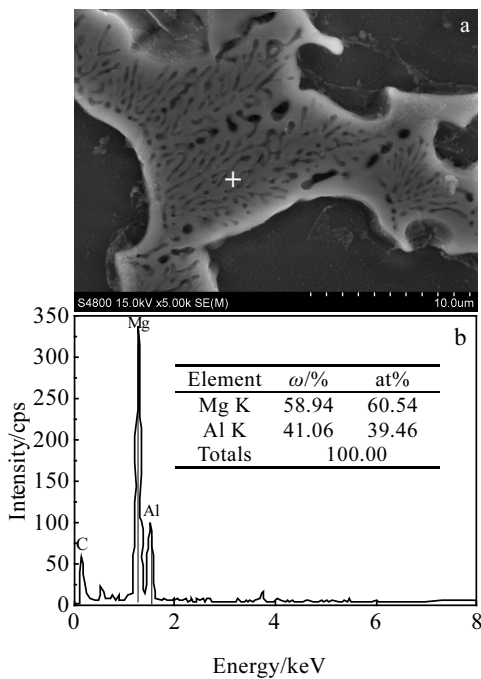


图 4 铸态#3 合金  $\beta$  相的 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.4 Morphology (a) and EDS spectrum (b) of  $\beta$  phase in the substrate of #3 alloy

看到 3 种合金都是随着浸泡时间的延长，析氢量逐渐增多。首先，#1 合金从实验开始析出氢气速率逐渐增加，表明#1 合金在溶液中呈逐渐加速状态，这和许多文献中的结果一致<sup>[5,10,11]</sup>。其次，在#2 和#3 合金的析氢曲线上都出现明显的拐点（图中箭头指向位置），在拐点之前腐蚀速率都较小，拐点之后腐蚀明显加速。这可能与合金表面形成的钝化膜的溶解有关，由于材料在溶液中形成表面钝化膜，因此腐蚀相对缓慢，在拐点附近钝化膜逐渐溶解破坏，基体裸露在溶液中，腐蚀开始加速。另外，#2 样品的拐点明显比#3 样品的提前得多，这与合金表面的钝化膜形成的厚度有关。

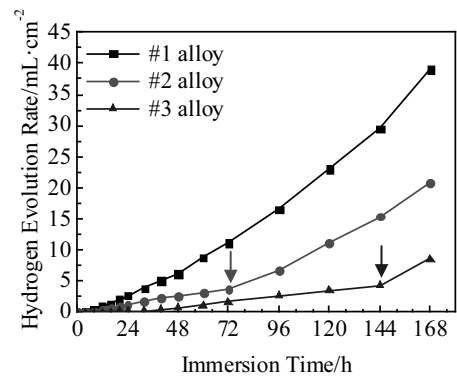


图 5 铸态 Mg-Al 合金的析氢率和浸泡时间之间关系曲线

Fig.5 Hydrogen evolution rates vs. immersion time for the Mg-Al alloys immersed in 3.5% NaCl solution

总体而言，#3 合金的析氢率最小，表明#3 合金的腐蚀速率最低。

图 6 为不同 Al 含量合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学极化曲线。从图中可以看出合金的阴极析氢反应

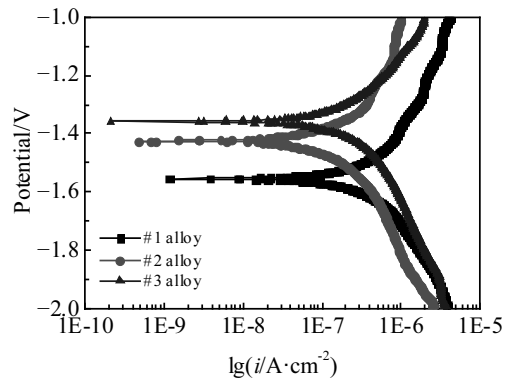


图 6 铸态 Mg-Al 合金的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of the as-cast Mg-Al alloys in 3.5% NaCl solution

曲线基本一致,说明 Al 含量的增加对阴极反应影响不大。然而在阳极分支上,相同电位下#3 合金的腐蚀电流密度都小于其他 2 个样品,而#1 合金的腐蚀电流密度最大。并且在阳极分支上都有拐点,这是材料表面形成的钝化膜突然溶解形成的。在#1 合金中出现多个拐点,这说明实验过程中该合金表面的钝化膜形成后很快又被溶解。同时也可以看出#3 合金的自腐蚀电位最高,而#1 合金的自腐蚀电位最低,表明#3 合金耐腐蚀性能最好, #1 合金的耐腐蚀性最差。这和浸泡析氢腐蚀实验结果吻合。

### 2.3 腐蚀形貌 SEM 观察

为了进一步研究 3 种合金的腐蚀机理,选择浸泡 72 h 的样品进行 SEM 观察。图 7 为 3 种合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后,去除样品表面腐蚀产物的 SEM 表面形貌。可见, #1 合金腐蚀最严重,呈类似均匀腐蚀,仅在局部位置出现溶解较慢的块状凸起。而#2 和#3 合金表面出现接近网状的凸起,甚至在#3 合金表面的局部位置出现大片状凸起,这是  $\alpha$ -Mg 受到腐蚀溶解,留下未溶解  $\beta$  相导致的。Song 等的研究认为 Mg-Al 合金  $\beta$  相对合金的耐蚀性有两方面的影

响:一方面,析出相作为阴极相与基体形成微电池加速腐蚀的进行,在铸态的 Mg-Al 合金中,  $\beta$  相和  $\alpha$  基体形成微电池腐蚀,而  $\beta$  相作为阴极,  $\alpha$ -Mg 作为阳极更容易受到腐蚀<sup>[16-18]</sup>;另一方面,若  $\beta$  相呈连续网状分布则作为腐蚀屏障阻碍腐蚀的进行。

由图 7 可知,  $\alpha$ -Mg 是最先受到腐蚀的区域。在铸态 AZ91D 镁合金中  $\beta$  相中 Al 含量相对  $\alpha$  基体高得多<sup>[9]</sup>,  $\alpha$ -Mg 中大约含有 6%的 Al,而  $\beta$  相中含有 35%的 Al。当 Al 含量低于 8%的区域就会被首先侵蚀。然而由于#2 和#3 合金中 Al 含量分别是 12%和 15%,  $\alpha$ -Mg 中固溶的 Al 可能高于#1 合金中  $\alpha$ -Mg 中的 Al(约 6%)。导致在#2 和#3 合金中  $\alpha$  基体和  $\beta$  相的电位差缩小,从而相对#1 合金, #2 和#3 合金的腐蚀速率降低。如图 7b 和 7c,也证实了这一推论。如图 1c 和 2c 所示,在#3 合金中呈连续网状分布的  $\beta$  相对合金腐蚀也起到阻碍作用。因此 3 种合金的腐蚀性能随着 Al 含量的增高而增强,这和析氢腐蚀及电化学腐蚀实验结果完全一致。

图 8 为 3 种合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后 SEM 截面形貌。可见在 3 种合金的表面都形成了一层薄膜,其中#1 和#2 合金表面的膜层厚度几乎相同,且

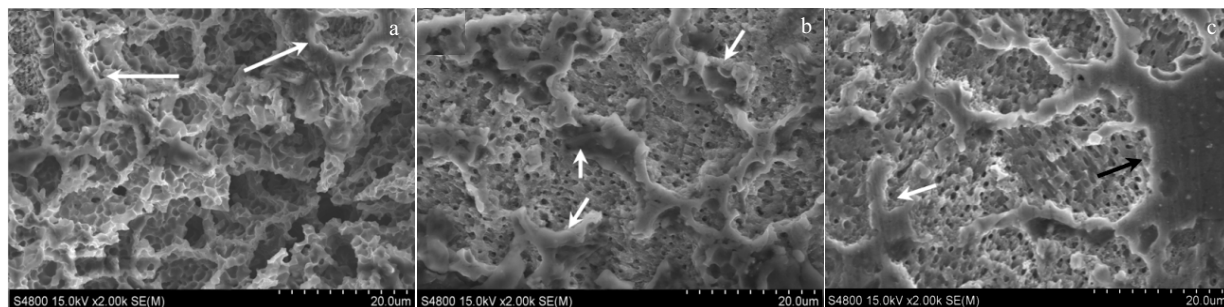


图 7 铸态 Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后去除腐蚀产物的腐蚀形貌

Fig.7 SEM corrosion morphologies of as-cast Mg-Al alloys after hydrogen evolution testing for 72 h in 3.5% NaCl without corrosion products: (a) #1 alloy, (b) #2 alloy, and (c) #3 alloy

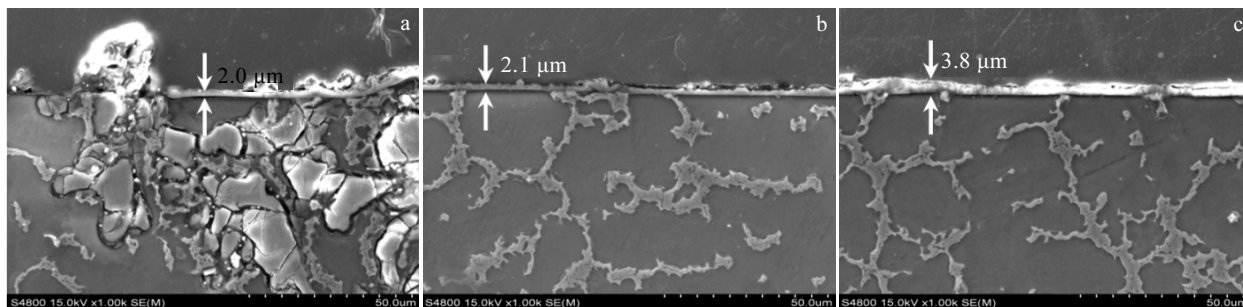


图 8 铸态 Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后截面 SEM 形貌

Fig.8 Cross-section SEM morphologies of as-cast Mg-Al alloys after hydrogen evolution testing for 72 h: (a) #1 alloy, (b) #2 alloy, and (c) #3 alloy

相对较薄 (2.0~2.1  $\mu\text{m}$ ), 而#3 样品表面的膜层相对较厚 (~3.8  $\mu\text{m}$ )。但是, 如图 8a 所示, #1 合金表面的膜层并不连续, 有的区域并没有生成膜层, 而#2 和#3 合金表面的膜层相对致密且连续。

实际上, 在大多数情况下, 金属的腐蚀受其表面自身形成的膜层所控制<sup>[20]</sup>, 遗憾的是, 镁合金表面的膜层结构及成分还没有统一的认识<sup>[21]</sup>。目前, 关于 Mg-Al 合金在大气环境下腐蚀形成的膜, 被普遍认可的是 MgO/Mg-Al-O/基材的层状结构, 而且随着 Al 含量的增高, MgO 外层变薄<sup>[22, 23]</sup>。在水溶液中镁合金表面可以形成相似的层状结构的表面膜层。Al 具有强烈的形成稳定钝化膜的倾向。因此, 高 Al 含量的 Mg-Al 合金表面生成的膜层中具有较高的 Al 含量, 从而可以提高膜层的稳定性。如图 8c 所示, 当 Al 含量达到 15% 时, 样品表面形成的膜层最厚, 表明膜层最稳定。稳定的钝化膜可以对基体起到一定的腐蚀防护作用。

### 3 结 论

1) 3 种合金材料的组织都是由  $\alpha\text{-Mg}$  相和  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相组成, 而且  $\beta$  相含量随着 Al 含量的增多而增多。

2) 3 种合金中随 Al 含量增高, 合金的耐腐蚀性能逐渐增强。Mg-15%Al 耐腐蚀性能最好, Mg-9%Al 的耐腐蚀性最差。

3) 铸态 Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 72 h 后, 表面都可以形成氧化膜, 随着 Al 含量增加, 膜层的稳定性增强。

#### 参考文献 References

- [1] Liu Huan(刘欢), Xue Feng(薛烽), Bai Jing(白晶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1097
- [2] Turen Y. *Materials and Design*[J], 2013, 49: 1009
- [3] Zhang Daidong(张代东), Zhang Xiaoru(张晓茹), Hao Xiaowei(郝晓伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1862
- [4] Fang Daqing(房大庆), Liang Chao(梁超), Zhang Kewei(张克维) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1110
- [5] Liu B S, Wei Y H, Hou L F. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22(1): 50
- [6] Zhao Dingzang(赵丁藏), Zhang Dingfei(张丁非), Liu Yuping(刘渝萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 289
- [7] Liu B S, Kuang Y F, Chai Y S *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2016, 4(3): 220
- [8] Li J R, Jiang Q T, Sun H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 111: 288
- [9] Yang H Y, Guo X W, Wu G H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(8-9): 2907
- [10] Yang H Y, Guo X W, Wu G H *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 381
- [11] Liu B S, Wei Y H, Chen W Y *et al. Surface Engineering*[J], 2015, 31(11): 816
- [12] Zhou W, Shen T, Aung N N. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(3): 1035
- [13] Song G L, Atrens A. *Advanced Engineering Materials*[J], 1999, 1: 11
- [14] Chen L, Wu Z, Xiao D H *et al. Materials and Corrosion*[J], 2015, 66(10): 1159
- [15] Song G L. *Advanced Engineering Materials*[J], 2005, 7(7): 563
- [16] Song G L, Atrens A, Dargusch M. *Corrosion Science*[J], 1998, 41(2): 249
- [17] Song G L, Bowles A L, StJohn D H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 366(1): 74
- [18] Zhao M C, Liu M, Song G L *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(7): 1939
- [19] Ambat R, Aung N N, Zhou W. *Corrosion Science*[J], 2000, 42(8): 1433
- [20] Makar G L, Kruger J. *International Materials Reviews*[J], 1993, 38(3): 138
- [21] Froats A, Aune T K, Hawke D *et al. Metal Handbook*[M]. Ohio: ASM, 1987: 740
- [22] Makar G L, Kruger J, Joshi A. *Advances in Magnesium Alloys and Composites*[M]. Weinheim: TMS, 1998: 105
- [23] Makar G L, Kruger J. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1990, 137(2): 414

## Microstructure and Corrosion Behavior of the As-cast Mg-xAl (x=9%, 12%, 15%) Alloys

Guo Yanping<sup>1</sup>, Wang Yaning<sup>1,2</sup>, Wang Quanle<sup>1</sup>, Dong Zhaobo<sup>1</sup>, Wang Lin<sup>1</sup>, Fang Daqing<sup>1,2</sup>, Liu Baosheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Engineering Research Center for Magnesium Alloys of Shanxi Province,  
Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Mg-xAl (x=9%, 12%, 15%, mass fraction) alloys were prepared by semi-continuous casting. The effects of Al contents on microstructure evolution of Mg-Al alloy were investigated using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Meanwhile, the corrosion behaviors of the Mg-xAl alloys were studied by both hydrogen evolution and potentiodynamic polarization curves. Moreover, the corrosion mechanism of Mg-xAl alloys was also discussed based on the SEM corrosion morphologies of as-cast Mg-Al alloys after hydrogen evolution testing for 72 h in 3.5% NaCl without corrosion products. The results indicate that the microstructure of the three alloys is composed of  $\alpha$ -Mg phase and  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase. Moreover, the content of  $\beta$  phase increases with the increase of Al content. As a result, the corrosion resistance of the three alloys is enhanced with the increase of the  $\beta$  phase. The Mg-15%Al alloy has the best corrosion resistance, while Mg-9%Al has the worst. The oxide film forms on the surface of all the as-cast Mg-Al alloys after hydrogen evolution testing for 72 h in 3.5% NaCl. Furthermore, the stability of the film increases with the increase of Al content.

**Key words:** as-cast Mg-Al alloy; microstructure; corrosion behavior

---

Corresponding author: Liu Baosheng, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-2161126, E-mail: 13903410545@163.com