

# Sn元素对均匀态Mg-6Zn-0.25Ca镁合金耐腐蚀性能的影响

郭树国<sup>1</sup>, 刘绪栋<sup>1</sup>, 贾征<sup>2</sup>, 寇荣辉<sup>2</sup>, 刘全<sup>1</sup>

(1. 沈阳化工大学 机械与动力工程学院,辽宁 沈阳 110142)

(2. 沈阳大学 机械工程学院,辽宁 沈阳 110044)

**摘要:** 研究了添加1wt%的Sn对均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金耐腐蚀性能的影响。通过OM、XRD、SEM、析氢、失重以及极化曲线实验来分析Mg-6Zn-Sn-0.25Ca以及Mg-6Zn-0.25Ca 2种合金的耐腐蚀性能。结果表明, Mg-6Zn-0.25Ca合金主要第二相是Mg<sub>2</sub>Ca相, 再加入Sn元素后, Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金中第二相的主要存在方式为Mg<sub>2</sub>Sn相、Mg<sub>2</sub>Ca相和少量CaMgSn相。加入Sn元素后, 合金第二相分布更加均匀; 合金的平均晶粒尺寸由145.6 μm下降到了114.2 μm, 因为高熔点的Mg<sub>2</sub>Sn相可以作为 $\alpha$ -Mg基体非自发结晶的异质形核核心, 从而细化晶粒尺寸。在两者共同作用下, 合金因腐蚀而产生的腐蚀产物氧化膜更加绵密, 阻止了析氢反应的继续进行。此外, 极化曲线表明, Mg-6Zn-0.25Ca合金的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为-1.729 V和 $2.106 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 添加1wt% Sn元素后, 自腐蚀电位升高到-1.525 V, 自腐蚀电流密度减小为 $8.561 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 增强了Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金的耐蚀能力。

**关键词:** Mg-6Zn-0.25Ca合金; Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金; 均匀化; Mg<sub>2</sub>Sn相; 耐蚀性能

中图法分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)09-2345-07

## 1 引言

镁合金作为一种金属结构材料, 具有低密度、高比强度和比刚度与良好的电磁屏蔽性能等特点, 在数码、汽车制造、航空航天、交通轨道等领域都有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。但因为镁过于活泼的化学特性导致它的耐蚀能力极差, 极大地限制了它的应用范围<sup>[3]</sup>。常用的增强镁合金耐蚀能力的方法大体分为2类。第1类应用涂层技术, 通过在合金表面覆盖涂层的方法来隔断合金与外部的接触, 通过改变环境来提高合金的耐蚀能力。但此种方法存在多种弊端, 例如如何制备涂层, 涂层易损坏如何保护涂层, 还有涂层提高的耐蚀能力并不稳定。另1种方法是通过热处理、变形工艺、合金化等方式来改善其耐蚀性能<sup>[4]</sup>。刘玉项<sup>[5]</sup>研究了合金化对镁合金腐蚀速率的影响, 研究发现合金化可以让合金的微观结构发生变化而影响镁合金的腐蚀速率, 而且合金元素的选择、第二相的种类和分布情况以及晶粒的大小等都会对腐蚀速率产生影响。合金化是提升金属综合性能的最有效方法之一, 通过调控添加的合金元素种类和含量, 改变合金的化学、物理以及晶体学性质, 从而改善合金的综合力学性能以及耐蚀性能。

Zn在Mg中具有较高的固溶度, 在共晶温度下固溶度与温度成正相关, 固溶强化和时效强化就是利用这个性质来提高Mg-Zn合金的性能<sup>[6]</sup>。以ZK60为代表的Mg-Zn系合金因具有优良的性能而广泛应用。但只有Mg、Zn 2种元素的二元合金由于力学性能不够优良, 容易产生微孔和热裂纹<sup>[7]</sup>。并且Mg-Zn二元合金还存在晶粒粗大的问题, 导致合金的性能较差, 不利于加工变形, 工业和商业应用被限制。所以在商业和工业应用中常常添加其他的合金元素来改善提高合金的综合力学性能和耐腐蚀性能<sup>[8]</sup>。

Ca元素因与Mg元素密度相近, 常常被用来改善Mg-Zn二元合金晶粒粗大的问题<sup>[9]</sup>。Ding等<sup>[10]</sup>将Ca元素加入到铸态Mg-5Zn合金中, 发现合金中的晶粒明显细化。丁雨田等<sup>[11]</sup>的研究表明, Ca元素含量如果过高, 合金中的Mg<sub>2</sub>Ca相含量会增加, 反而会降低Mg-Zn-Ca三元合金的耐腐蚀性。欧阳春等<sup>[12]</sup>研究发现, 当Mg-Zn-Ca三元镁合金中Ca元素的含量为1wt%时, 镁合金耐蚀性表现优异, 而随着Ca元素含量的增加, 合金体中Mg<sub>2</sub>Ca相的含量也增加, 导致合金的耐蚀性表现不够理想。

Sn元素可以提高镁合金的耐蚀能力。张清等<sup>[13]</sup>研究了Sn对Mg-6Al合金腐蚀行为的影响, 研究表明, 随着

收稿日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52201131); 辽宁省科技厅自然基金(2022-MS-253)

作者简介: 郭树国, 男, 1978年生, 博士, 教授, 沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142, E-mail: guoshuguo@126.com

镁合金中 Sn 含量的不断提高, Mg-6Al 合金的腐蚀速率先降低再升高, 当 Sn 含量为 1wt% 时, 腐蚀速率最低。李轶楠<sup>[14]</sup>通过研究 Sn 对 Mg-Nd-Zn-Zr 合金组织和腐蚀行为的影响发现, 铸态、固溶态和时效态合金均在 Sn 含量为 1.0wt% 时达到腐蚀速率的最小值, 分别为 2.28、1.65 和 1.87 mg/(cm<sup>2</sup>·d)。此外, Sn 是典型的具有沉淀强化作用的元素, 在 Mg 中的固溶度较高。在 Mg 合金中加入 Sn 元素后, 会生成高熔点的 Mg<sub>2</sub>Sn 相。大量研究结果表明, Sn 元素可以通过细化晶粒来提高镁合金的力学性能。李国佳等<sup>[15]</sup>研究了 Ca 和 Sn 元素对 Mg-4Zn 合金组织和力学性能的影响, 研究表明, 当 Sn 元素和 Ca 元素同时加入合金中时, 合金的强度显著增加, 其中轧制态 Mg-4Zn-0.2Ca-2Sn 强度最高, 屈服强度和抗拉强度分别为 255.4 和 295.3 MPa。

热处理能够显著提高合金的耐蚀性, 张帅等<sup>[16]</sup>研究热处理对 Mg-11Gd-3Y-0.6Ca-0.5Zr 腐蚀行为的影响, 发现合金经过热处理后, 在 3.5wt% NaCl 水溶液中的耐蚀性表现优秀, 腐蚀速率仅为铸态金属的 60.7%。徐鹏等<sup>[17]</sup>研究发现, 随着热处理时间的增加, 合金的腐蚀速率呈现逐渐减小的趋势。所以我们选取均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金为基础合金, 通过合金化的方法向合金中添加 1wt% 的 Sn 元素, 通过浸泡腐蚀实验和极化曲线来分析研究 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金的微观组织和耐腐蚀性能。为改善均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的耐蚀性能提供参考。

## 2 实验

实验选择 Mg-0.25Ca 合金为基体合金来熔炼 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 以及 Mg-6Zn-0.25Ca 这 2 种镁合金。按照合金的设计成分, 选择工业纯 Mg(99.9%)、纯 Sn(99.9%)、纯 Zn(99.9%) 作为原材料。制备流程如下: 对坩埚进行预先加热, 在 750 °C 下将纯 Mg 完全熔化, 之后让坩埚温度下降至 710 °C, 扒渣后依次加入基体合金、纯 Sn 和纯 Zn, 等待加入的合金完全熔化, 机械搅拌 2~3 min, 静置 20 min 后在惰性混合气体体积分数( $\varphi(\text{CO}_2): \varphi(\text{SF}_6) = 2:1$ ) 的保护下浇注成直径 65 mm、高 240 mm 的棒材, 自然冷却至室温<sup>[18]</sup>。对浇注获得的棒材进行元素成分分析, 各元素成分结果见表 1。对铸锭均匀化处理, 利用箱式电阻炉(SG-XL1200)加热至 400 °C, 在加热过程中使用 TM902C 测温仪测温, 当温度到达 400 °C 后开始计时 12 h, 结束后对棒材水淬, 水淬后擦干并用吹风机冷风吹至干燥, 获得均匀态合金。

表 1 合金各元素化学成分

Table 1 Chemical composition of the alloys (wt%)

Alloy	Sn	Ca	Zn	Mg
Mg-6Zn-0.25Ca	0	0.246	5.73	Bal.
Mg-6Zn-Sn-0.25Ca	0.994	0.244	5.95	Bal.

为了尽可能减小误差, 实验的试样选择在均匀态合金的中心, 如图 1 所示。为了降低制样的难度, 试样选择长宽高均为 10 mm 的正立方体, 选择线切割进行取样。试样选取一面进行打磨, 从低到高逐渐打磨至 3000# 且划痕方向统一。之后对打磨好的试样面通过 X 射线衍射分析检测物相。使用抛光机对试样面进行抛光, 直至表面无划痕, 使用苦味酸溶液对合金腐蚀 1~2 s; 采用 JSM-IT800 型扫描电子显微镜(SEM) 观察相形貌并通过能谱仪(EDS) 分析物相化学元素成分<sup>[19]</sup>。

浸泡腐蚀试验具体过程为: 首先利用砂纸将试样的 6 个表面均打磨至 3000#, 将打磨完成的待测样品用细线捆绑, 腐蚀溶液为 3.5wt% NaCl 水溶液。将样品用细线绑好后浸入腐蚀液中, 实验全程的浸入时长为 24 h。在浸泡实验中会产生氢气, 使用滴定管对气体进行收集, 每 2 h 采集 1 次气体的析出量, 全程采集 12 次数据<sup>[18]</sup>。为了降低腐蚀液浓度可能对实验造成的误差, 在第 6 组数据采集结束后, 将样品浸入到规格完全相同的新腐蚀液中。实验完成后将样品转移浸入配置好的铬酸盐溶液中进行 10 min 超声波清洗; 超声清洗结束后用无水乙醇洗去样品表面残余的铬酸盐溶液后烘干并测量其质量。合金的失重速率  $P_w$  和析氢速率  $P_h$  计算公式分别为公式(1)和公式(2):

$$P_w = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta g}{At\rho} \quad (1)$$

$$P_h = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta VM}{At\rho} \quad (2)$$

式中,  $\Delta g$  为质量差(g);  $\Delta V$  为氢气析出体积(mL);  $M$  为氢气析出速率与合金质量损失之间的关系, 其数值为 0.001 083 g·mL<sup>-1</sup>;  $A$  为试样表面积(cm<sup>2</sup>);  $t$  为浸泡时间(h);  $\rho$  为试样密度(g·cm<sup>-3</sup>)<sup>[18,20]</sup>。

采用 CHI660E 型电化学工作站测试合金的极化曲线, 其中参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 试样为工作电极。

## 3 结果与分析

### 3.1 显微组织

图 2 为均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 以及均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的 XRD 图谱。经过 XRD 分析得出, 均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金由  $\alpha$ -Mg、Mg<sub>2</sub>Sn、Mg<sub>2</sub>Ca



图 1 合金的取样位置

Fig.1 Sampling position of the alloy

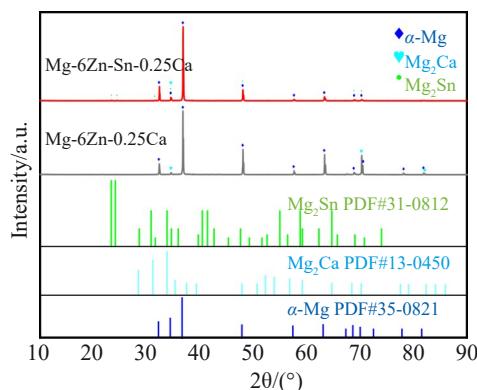


图2 均匀态合金的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of homogeneous alloys

3种相组成,均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金由 $\alpha$ -Mg、Mg<sub>2</sub>Ca 2种相组成。在镁合金中,元素Sn的固溶度较低,最大固溶度仅仅只有14.5%<sup>[21]</sup>,而且在我们的合金成分中Sn元

素的占比只有1wt%,所以均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金中Mg<sub>2</sub>Sn相的占比较低,在XRD中的特征峰强度较低。

图3为2种均匀态合金相显微镜组织及相分布。从图3中可以看出在添加元素Sn后,出现了黑色形状不规则的条状第二相Mg<sub>2</sub>Sn相,如图3c所示。2种均匀态合金的SEM组织形貌见图3b、3d,黑色部分为 $\alpha$ -Mg基体,白色部分为第二相。Mg-6Zn-0.25Ca均匀态合金的平均晶粒尺寸为145.6 μm,再加入1wt% Sn元素后,合金的平均晶粒尺寸下降到了114.2 μm。对Mg-6Zn-Sn-0.25Ca均匀态合金(图3d)中的A、B、C 3点进行EDS能谱分析,对应分析结果如图3e~3g所示。经过XRD和EDS分析综合判断,该相为Mg<sub>2</sub>Sn和Mg<sub>2</sub>Ca的混合相,如A、B两点。在对合金进行EDS分析时,C点元素只含有Ca、Mg、Sn 3种元素,推测该相可能是CaMgSn相。在阅读Zn对挤压态Mg-3Sn-1Ca合金耐蚀性的影响文献[19]

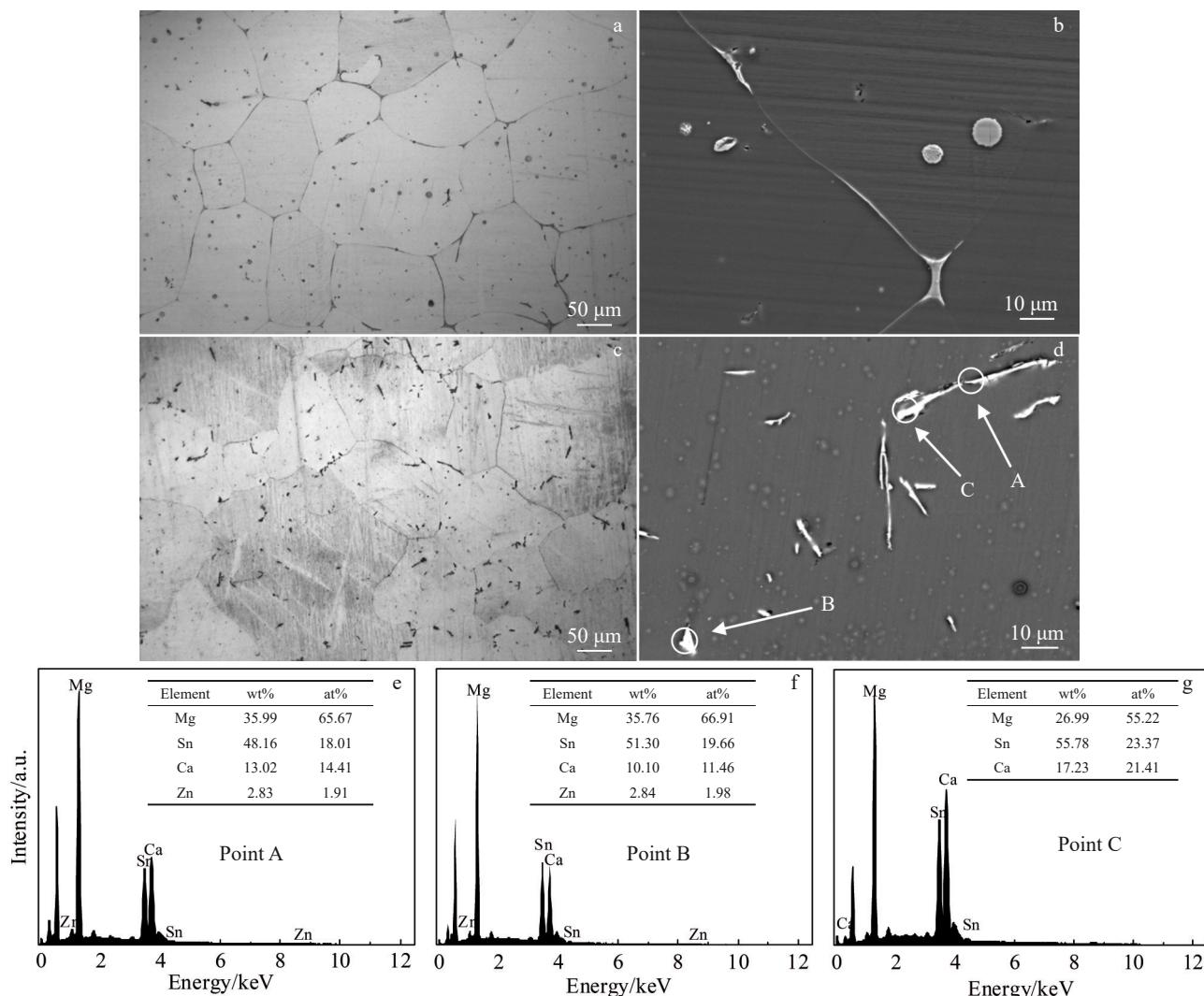


图3 均匀态Mg-6Zn-0.25Ca和Mg-6Zn-Sn-0.25Ca金相照片、SEM照片及EDS分析

Fig.3 Metallographic photographs (a, c), SEM images (b, d) and EDS analyses (e-g) of homogeneous Mg-6Zn-0.25Ca (a-b) and Mg-6Zn-Sn-0.25Ca (c-g) alloys

之后发现,该文章中  $\text{CaMgSn}$  相的原子比  $\text{Mg:Sn:Ca}=57.19:22.98:19.82$ ,而本研究中 C 点的原子比  $\text{Mg:Sn:Ca}=55.22:23.37:21.41$ ,原子比与其极为接近,故判断该相为  $\text{CaMgSn}$  相。 $\text{CaMgSn}$  相的数量和尺寸随着 Sn 元素含量的增加而增加<sup>[22]</sup>,考虑到本研究合金中 Sn 元素的含量较低,所以  $\text{CaMgSn}$  相相对较少,所以未在 XRD 中被检出。

### 3.2 Sn 对显微组织的影响

分析显微组织的结果,均匀态合金 Mg-6Zn-0.25Ca 中加入 1wt% 的 Sn 元素后,晶粒尺寸降低到原来的 78.5%,晶粒明显细化,而且合金中产生了新的高熔点第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ <sup>[13]</sup>。晶粒细化的原因主要有 2 个方面:第一,Sn 是一种表面活性元素,在 Mg 中的生长因子为 1.47<sup>[23]</sup>,在镁合金凝固过程中容易在固/液界面前沿富集,导致在一定区域内出现成分过冷,这不仅促进了  $\alpha$ -Mg 基体晶粒形核的产生,还限制了  $\alpha$ -Mg 基体晶粒的长大,从而达到了细化晶粒的作用;其次,Sn 元素加入合金后与合金中的 Mg 元素形成新的高熔点(770.5 °C)<sup>[13]</sup>的  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相,因为该相的熔点较高,所以在合金溶液凝固前形成,可以作为  $\alpha$ -Mg 基体非自发结晶的异质形核核心,从而进一步细化晶粒尺寸<sup>[24]</sup>。 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相均匀分布,也间接地使得合金的显微组织变得均匀。在晶粒尺寸细化和组织均匀的共同作用下,能够提高 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金的耐蚀性。

### 3.3 耐腐蚀性能

图 4 为室温下均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 以及 Mg-6Zn-0.25Ca 合金在 3.5wt% NaCl 水溶液中浸泡 24 h 后,合金的失重腐蚀速率、析氢腐蚀速率和每次采集数据时析出氢气的体积。由图 4a 可知,Mg-6Zn-0.25Ca 在 0~6 h 内氢气的析出量呈显著增长的趋势,在 6 h 后析氢量开始变得平稳。而 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 的图像显示析出氢气量和浸泡时间呈线性关系,这表示在每个统计的时间段氢气的析出量几乎相等,另外在 12 h 后,Mg-6Zn-0.25Ca 合金的析氢量超过了 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金的析氢量。最终 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的氢气析出量远大于 Mg-6Zn-

Sn-0.25Ca 合金,表明 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的耐腐蚀性较差。由图 4b 可以看出,Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 平均析氢腐蚀速率为 5.097 mm/a,平均失重腐蚀速率为 5.742 mm/a,Mg-6Zn-0.25Ca 合金的平均析氢腐蚀速率为 7.701 mm/a,平均失重腐蚀速率为 8.022 mm/a,即在 Mg-6Zn-0.25Ca 合金中加入 1wt% Sn 元素可以降低合金的腐蚀速率。标准情况下,镁溶解的析氢速率应该与失重速率相等<sup>[25]</sup>,但是在实验过程中,我们无法做到 100% 地收集镁合金溶解产生的氢气,原因可能是在实验过程中换腐蚀液这个步骤时可能会有一部分氢气发生逃逸,这导致了 2 种合金的失重速率均大于析氢腐蚀速率,但这并不会对实验结果产生较大的影响。

图 5 为均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 以及 Mg-6Zn-0.25Ca 合金在 3.5wt% NaCl 水溶液中浸泡 24 h 并进行超声波清洗后的表面宏观照片(5a、5b)和 SEM 图片(5c、5d)。对比图 5a 和图 5b 能够看出,Mg-6Zn-0.25Ca 合金表面腐蚀较为严重,合金表面已无金属光泽,并出现大面积腐蚀坑且伴随着一些丝状腐蚀,之所以出现这种现象是因为镁基体先于第二相发生腐蚀,所以可以观察到除晶界外形成了较大面积的腐蚀坑,丝状腐蚀现象表明腐蚀过程中产生了大量的氢气,这也与析氢实验结果相匹配。对比 Mg-6Zn-0.25Ca 合金,Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金的表面腐蚀程度较轻,依旧还保留着较为明显的金属光泽,没有明显的腐蚀凹坑。对比图 5c 和图 5d 2 种合金的 SEM 照片可以发现,Mg-6Zn-0.25Ca 合金大面积发生腐蚀,大部分面积只剩少许晶界存在,而 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金并没有出现大面积腐蚀,只有些许腐蚀坑出现,腐蚀坑深度较浅。表明 Mg-6Zn-0.25Ca 合金腐蚀程度对比 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金腐蚀程度来说,要严重得多。分析认为在 Sn 元素加入合金后新形成的  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  第二相在合金中均匀离散分布,使合金的腐蚀更加均匀。图 5e 中可观察到 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 腐蚀形成的腐蚀产物氧化膜能够比较密集地覆盖住镁合金基体,也可以明显观察到合金发生较少腐蚀保留有金属光泽的部位。图 5f 中可以观察

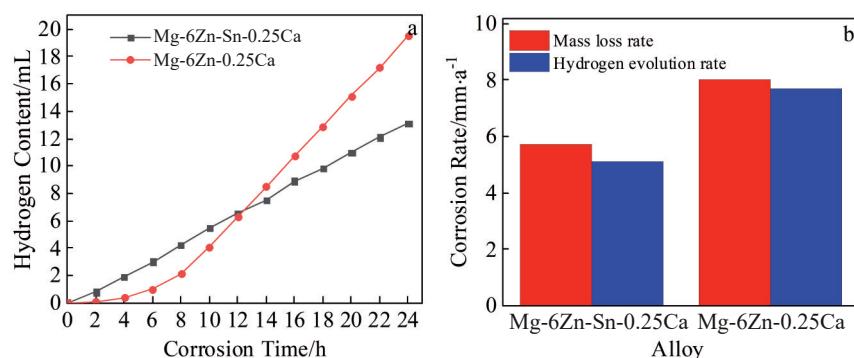


图 4 均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 和 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的 24 h 氢气析出量和析氢失重速率

Fig.4 24 h hydrogen evolution amount (a) and corrosion rate (b) of homogeneous Mg-6Zn-Sn-0.25Ca and Mg-6Zn-0.25Ca alloys

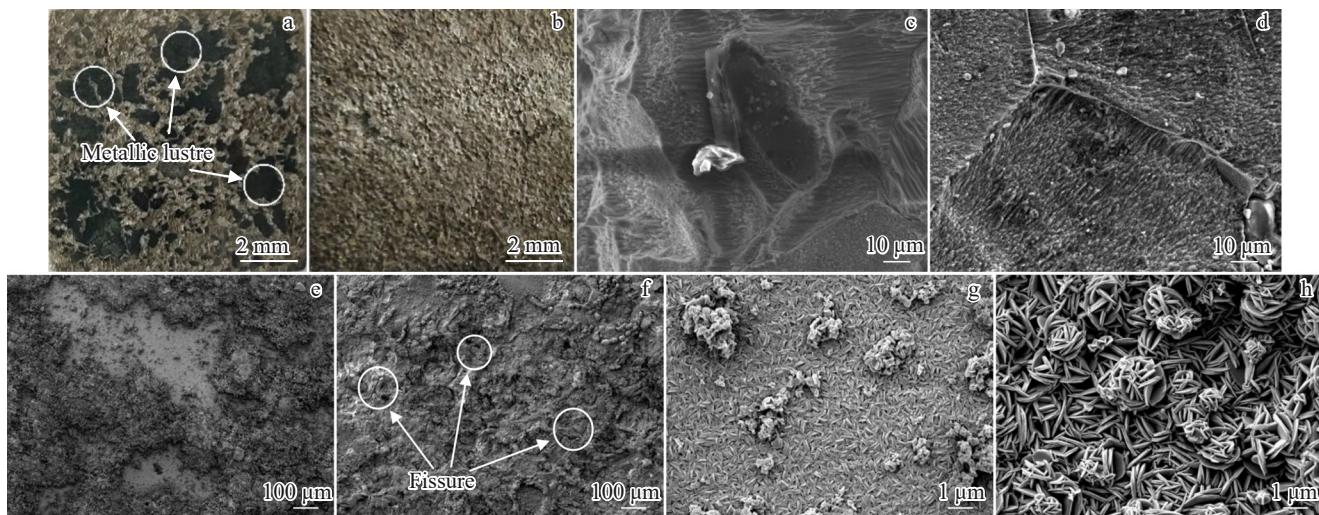


图5 均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca和Mg-6Zn-0.25Ca合金宏观腐蚀照片和微观SEM照片

Fig.5 Macroscopic corrosion photographs (a–b) and SEM images (c–h) of homogeneous Mg-6Zn-Sn-0.25Ca (a, c, e, g) and Mg-6Zn-0.25Ca (b, d, f, h) alloys

到Mg-6Zn-0.25Ca合金表面腐蚀产物氧化膜较为疏松，并且在腐蚀产物氧化膜上可观察到裂痕的存在，没有密集的腐蚀产物氧化膜来保护镁合金基体，所以合金大面积发生腐蚀。在图5g的高倍镜下可以明显观察到，Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金中的腐蚀产物氧化膜形貌为密集的片状，而图5h中观察到的Mg-6Zn-0.25Ca合金表面腐蚀产物氧化膜形貌为疏松多孔的条状和花朵状，能够很直观地观察到在合金中加入Sn元素后，合金表面腐蚀产物氧化膜形貌要更加绵密。

图6为均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金与均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金的动电位极化曲线，通过Tafel外推法对曲线进行线性拟合，计算得出2种均匀态合金的腐蚀电位和自腐蚀电流密度，另外通过电化学腐蚀速率的公式( $P_i=22.85I_{corr}$ )计算出合金的电化学腐蚀速率， $P_i$ 为腐蚀速率， $I_{corr}$ 为自腐蚀电流密度。数据计算结果显示，加入Sn元素可以提高合金的腐蚀电位，并且降低合金的自腐蚀电流密度。本次测试极化曲线的实验中，在添加了Sn元素后，均匀态合金的腐蚀电位从-1.729 V提高到了-1.525 V，相应的自腐蚀电流密度由原来的 $2.106 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 减小为 $8.561 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，另外合金的电化学腐蚀速率 $P_i$ 也由原来的0.481 mm/a下降到了0.196 mm/a。因此，均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金的耐腐蚀性能强于均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金。极化曲线的结果与浸泡腐蚀试验的结果表现出一致性。曲线的阴极分支表明，均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金的阴极电流密度先是小于Mg-6Zn-0.25Ca合金，之后2种合金的阴极电流密度差值先增大后减小，最后在-1.972 V<sub>scE</sub>处相交，之后均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金的阴极电流密度开始低于均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金。与阴极极化反应相

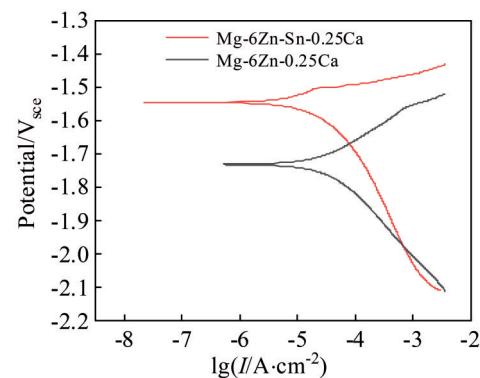


图6 均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca和Mg-6Zn-0.25Ca合金极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of homogeneous Mg-6Zn-Sn-0.25Ca and Mg-6Zn-0.25Ca alloys

比，均匀态合金之间的阳极极化反应差异较小。在达到腐蚀电位之后，阳极电流密度一直升高，且增加速率较快(相比较于阴极曲线，电压电位变化较小的情况下，电流密度迅速变大)。另外从阳极分支的极化曲线来看，均匀态Mg-6Zn-0.25Ca合金和均匀态Mg-6Zn-Sn-0.25Ca合金在3.5wt% NaCl水溶液中都发生了活性溶解。

镁合金中第二相均匀程度、晶粒平均尺寸及晶体缺陷等因素共同影响着镁合金的耐腐蚀性<sup>[26]</sup>。在浸泡腐蚀实验中，镁合金中的腐蚀通常以电偶腐蚀为主，合金中产生的第二相与镁合金的基体分别作为微阴极和微阳极而发生微电偶腐蚀，所以第二相周围会遭到较为严重的腐蚀<sup>[27]</sup>。因此，如果合金中的第二相分布均匀，则会在腐蚀过程中生成密集的腐蚀产物氧化膜，从而影响腐蚀反应的发生，达到增强合金耐腐蚀性的目的。其次，镁

合金的晶粒尺寸越小,镁合金的耐腐蚀性越好<sup>[28]</sup>。

## 4 结 论

1)在均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金中加入 1wt% 的 Sn 可以细化晶粒。均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金主要由  $\alpha$ -Mg、Mg<sub>2</sub>Ca 2 种相组成,均匀态 Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 合金主要由  $\alpha$ -Mg、Mg<sub>2</sub>Sn、Mg<sub>2</sub>Ca 相以及少量 CaMgSn 相组成。

2)在均匀态 Mg-6Zn-0.25Ca 合金中加入 1wt% 的 Sn 元素有效增强了合金的耐腐蚀能力,Mg-6Zn-Sn-0.25Ca 平均析氢腐蚀速率为 5.097 mm/a,平均失重腐蚀速率为 5.742 mm/a,Mg-6Zn-0.25Ca 合金的平均析氢腐蚀速率为 7.701 mm/a,平均失重腐蚀速率为 8.022 mm/a,耐蚀性能的提高主要是因为 Sn 元素的添加细化了合金晶粒并且使合金的第二相更加均匀。

3)添加 1wt% 的 Sn 提高了 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的腐蚀电位并降低了 Mg-6Zn-0.25Ca 合金的自腐蚀电流密度,增强了合金的耐腐蚀性能。

## 参考文献 References

- Wang P Q, Guo E Y, Wang X J et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(3): 456
- Zareian Z, Emamy M, Emamy M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 774: 138929
- Ke Jing(柯 静), Guo Lintong(郭林通). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(4): 336
- Shi H N, He J G, Wen J B et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(11): 3871
- Liu Yuxiang(刘玉项). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 361
- Lu Ruopeng(鲁若鹏), Li Kun(李 昆), Yao Keyu(姚珂宇) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2020, 40(10): 1057
- Dai Xiaojun, Yang Xirong, Wang Chang et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(12): 4421
- Peng Jian(彭 建), Lv Binjiang(吕滨江), Pan Fusheng(潘复生) et al. *Hot Working Technology*(热 加 工 工 艺) [J], 2010, 39(18): 15
- Wang Yujiao, Zhang Yun, Jiang Haitao et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(8): 2777
- Ding T, Yan H G, Chen J H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(8): 1631
- Ding Yutian(丁雨田), Shen Yue(沈 悅), Zhang Hongfei(张鸿飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工 程)[J], 2022, 51(8): 3031
- Ouyang Chun(欧阳春), Lei Ting(雷 霆), Wang Li(王 丽) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(5): 891
- Zhang Qing(张 清), Zhu Limin(朱利敏), Li Quan'an(李全安). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(11): 17
- Li Yinan(李铁楠). *Effect of Sn on Microstructure and Corrosion Behavior of Mg-Nd-Zn-Zr Alloys*(Sn 对 Mg-Nd-Zn-Zr 合金组织和腐蚀行为的影响)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021
- Li Guojia(李国佳), Wang Chong(王 冲), Guo Enyu(郭恩宇) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2022, 42(10): 1263
- Zhang Shuai(张 帅), Li Quan'an(李全安), Zhu Hongxi(朱 宏 喜) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(20): 20070
- Xu Peng(徐 鹏), Li Bin(李 斌), Zhan Feng(赵 峰) et al. *Equipment Manufacturing Technology*(装备 制 造 技 术) [J], 2023(3): 277
- Jia Zheng(贾 征), Wang Zhizhuo(王芷茁), Fu Li(付 丽) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2023, 43(8): 1025
- Jia Zheng(贾 征), Yu Bing(喻 兵), Fu Li(付 丽) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 52(4): 233
- Jia Zheng(贾 征), Yu Bing(喻 兵), Fu Li(付 丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 568
- Zhang M, Zhang W Z, Zhu G Z et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(6): 1428
- Sun Cuicui(孙翠翠), Zhou Jixue(周吉学), Zhao Dongqing(赵 东 清) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(19): 60
- Liu Zili(刘子利), Shen Yifu(沈以赴), Li Ziquan(李子全) et al. *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程 学报)[J], 2004(1): 146
- Zhang Qing(张 清), Chen Jun(陈 君), Li Quan'an(李全安). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(1): 117
- Gong C W, He X Z, Yan X. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2021, 152: 109952
- Hu T, Xiao W L, Wang F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1494
- Baek S M, Kang J S, Kim J C et al. *Corrosion Science*[J], 2018, 141: 203
- Jiang P L, Blawert C, Scharnagl N et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108863

## Effect of Sn Element on Corrosion Resistance of Homogeneous Mg-6Zn-0.25Ca Magnesium Alloy

Guo Shuguo<sup>1</sup>, Liu Xudong<sup>1</sup>, Jia Zheng<sup>2</sup>, Kou Ronghui<sup>2</sup>, Liu Quan<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

**Abstract:** The effect of adding 1wt% Sn on the corrosion resistance of homogeneous Mg-6Zn-0.25Ca alloy was studied. The corrosion resistance of Mg-6Zn-Sn-0.25Ca and Mg-6Zn-0.25Ca alloys was analyzed by OM, XRD, SEM, hydrogen evolution, mass loss and polarization curve experiments. The results show that the main secondary phase in Mg-6Zn-0.25Ca alloy is Mg<sub>2</sub>Ca phase, and after Sn addition, the main existence form of the secondary phase in Mg-6Zn-Sn-0.25Ca alloy is Mg<sub>2</sub>Sn phase, Mg<sub>2</sub>Ca phase and a small amount of CaMgSn phase. After adding Sn, the secondary phase of the alloy is more evenly distributed and the average grain size of the alloy decreases from 145.6  $\mu\text{m}$  to 114.2  $\mu\text{m}$ , because the Mg<sub>2</sub>Sn phase with high melting point can act as a heterogeneous nucleation core for non-spontaneous crystallization of the  $\alpha$ -Mg matrix, thereby refining the grain size. Under their combined effect, the oxide film produced during alloy corrosion becomes denser, thereby preventing the hydrogen evolution reaction. In addition, the polarization curves show that the self-corrosion potential and self-corrosion current density of Mg-6Zn-0.25Ca alloy are  $-1.729$  V and  $2.106 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, respectively. After adding 1wt% Sn, the self-corrosion potential increases to  $-1.525$  V, while the self-corrosion current density decreases to  $8.561 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, which enhances the corrosion resistance of Mg-6Zn-Sn-0.25Ca alloy.

**Key words:** Mg-6Zn-0.25Ca alloy; Mg-6Zn-Sn-0.25Ca alloy; homogenization; Mg<sub>2</sub>Sn phase; corrosion resistance

---

Corresponding author: Jia Zheng, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, P. R. China, E-mail: jz140@163.com