DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3082

微观组织对 AZ 系铸造镁合金的 腐蚀行为影响研究

杨洋

(中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:耐腐蚀性能的提升有助于轻量化镁合金材料的进一步广泛应用。本文以 AZ41 和 AZ91 两种铸造镁合金为 研究对象,采用 XRD、OM、SEM、EPMA 等手段表征分析微观组织,利用 EIS 测试了两种 Mg-Al-Zn 合金在 0.1 M 的 NaCl 溶液中的耐蚀性能,结合宏微观腐蚀形貌探讨了微观组织对腐蚀行为的影响机制。研究结果表明,与 AZ41 合金相 比,浸泡初期 AZ91 合金表面的氧化膜相对完整且化学稳定性更高,在腐蚀初期起到保护作用,AZ91 合金浸泡初期的 耐蚀性能优于 AZ41 合金;随浸泡时间延长,AZ41 合金中连续网状的过饱和 α-Mg+β-Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织阻碍合金的腐 蚀扩展;而 AZ91 合金中不连通的离异共晶 β-Mg₁₇Al₁₂ 相与 α-Mg 基体耦合,造成明显的局部腐蚀现象。

关键词:Mg-Al-Zn 合金;微观组织;腐蚀行为;氧化膜

中图分类号: TG146.2+2; TG178

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2023)05-0419-07

Effect of Microstructure on Corrosion Behavior of As-cast AZ Magnesium Alloys

YANG Yang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The improved corrosion resistance contributes to the further application of lightweight magnesium alloys. In this paper, the microstructure of the AZ41 and AZ91 alloys was analysed using various techniques such as XRD, OM, SEM, and EPMA. The corrosion morphology after immersion was observed. performance of the alloys was assessed in a 0.1 M NaCl solution using EIS measurement, and the corrosion morphology was characterized after immersion. The results show that the oxide film of the AZ91 alloy is relatively intact and more stable than that of AZ41 alloy at the early stages of immersion, resulting in better corrosion performance. However, with increasing immersion time, the connected α -Mg and β -Mg₁₇Al₁₂ eutectic network inhibits corrosion propagation in the AZ41 alloy, while the disconnected eutectic β -Mg₁₇Al₁₂ phase in the AZ91 alloy produces more micro-galvanic couples with the α -Mg matrix, leading to substantial localized corrosion.

Key words: Mg-Al-Zn alloy; microstructure; corrosion behavior; oxide film

Mg-Al-Zn 镁合金具有良好的力学性能、铸造性 能和切削性能,是目前应用最广泛的镁合金^[1-2]。获 得有害杂质少、耐蚀性好和组织细小均匀的合金, 是制造高性能镁合金构件的基本前提^[3]。镁的标准 电极电位较负,且表面生成的钝化膜较为疏松,无 法保护镁基体。因此,镁合金容易出现点蚀、电偶腐 蚀、应力腐蚀开裂等问题,限制了大规模的应用^[4-6]。 镁合金的微观组织对耐腐蚀性能具有显著影响^[7], 包括固溶元素含量以及金属间化合物的种类、含 量、形貌和分布^[8-10]。其中,Al 含量是影响合金中基体 元素以及金属间化合物数量与分布的关键因素。目 前,国内外已对不同成分Mg-Al-Zn 合金的腐蚀行为 进行了系统研究,并对合金元素或第二相的含量与宏 观腐蚀速率之间的定性关系有较为一致的描述^[8]。 然而,针对不同成分Mg-Al-Zn 合金腐蚀的研究多建 立在宏观腐蚀形貌和腐蚀速率的腐蚀行为上,微观 组织对镁合金腐蚀行为的内在影响还有待于进一步 研究,例如 Al 含量是如何通过对微观组织产生影

收稿日期: 2023-04-01

基金项目:湖南省研究生自主探索科研创新项目(CX20220210)

作者简介:杨 洋.1999年生,硕士生.研究方向:镁合金腐蚀研究.电话:18974736880, Email: Sue_YY@csu.edu.cn

引用格式:杨洋. 微观组织对 AZ 系铸造镁合金的腐蚀行为影响研究[J]. 铸造技术, 2023, 44(5): 419-425.

YANG Y. Effect of microstructure on corrosion behavior of as-cast AZ magnesium alloys[J]. Foundry Technology, 2023, 44(5): 419-425.

响,进而引起微区腐蚀行为的变化。因此,探索不同 Al 含量Mg-Al-Zn 铸态合金的微观组织与腐蚀行为之 间的关联性非常重要,对于深入研究镁合金腐蚀机理 具有理论意义。本文制备了 AZ41 和 AZ91 铸造镁合 金,对两种合金进行显微组织表征、腐蚀性能测试 和腐蚀形貌观察,分析和讨论了合金的微观组织特 征对腐蚀行为的影响。

1 实验材料与方法

实验材料为 AZ41 和 AZ91 合金,AZ91 合金采用 重力铸造,AZ41 合金采用半连续铸造。AZ41 合金在 CO₂ 和 SF₆ 混合气氛的保护下由纯 Mg(>99.99%)、 纯Zn(>99.99%)、纯 Al(>99.99%)和 Al-20%Mn(质量 分数)中间合金熔炼得到,浇注温度 ~740 ℃,铸造速 度为 40 mm/min。实验合金的化学成分采用电感耦 合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES)测得,结果如 表 1 所示。

本文使用背散射电子衍射分析(EBSD, Regulus 8230, Ultim Max 100, Symmetry)对 AZ41和 AZ91 合金的晶粒大小进行观察,利用 X 射线衍射(XRD, D/max 2550VB, Japan)分析进行相鉴定。结合光镜 (OM, Olympus BX51M, Japan)、扫描电子显微分析 (SEM, TESCAN/MIRA3 XMH, Czech)、电子探针 X 射线显微分析(EPMA, JEOL JXA-8530F, Japan)观察 合金的微观组织,样品表面研磨至 3500# SiC 砂纸后 用 0.04 µm 二氧化硅悬浮液抛光进行观察。采用电 化学阻抗谱(EIS)测试合金的耐腐蚀性能,实验在 CS310 电化学工作站上采用标准三电极体系完成,两 种合金作为工作电极包裹在环氧树脂中,露出 10 mmx 10 mm 的测试面,研磨至 2000# SiC 砂纸,以铂片和 饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。电解液 为 0.1 M 的 NaCl 溶液,测试温度控制在(25±1)℃, 在不同浸泡时间(1、6、12 和 24 h)下进行电化学阻 抗谱测试,扰动信号交流幅值为 5 mV,频率范围为 100 kHz~10 mHz。抛光后的合金样品在 0.1 M 的NaCl 溶液中进行 120 h 的浸泡实验,用体视显微镜 (SZ680, OPTEC, China)、光镜和 SEM 观察浸泡过程 中的宏微观腐蚀形貌,其中使用 20%铬酸溶液(质量 分数)去除表面腐蚀产物。

2 实验结果及讨论

2.1 微观组织表征

图 1 为采用 EBSD 表征 AZ41 和 AZ91 合金得 到的 IPF-Z (inverse pole figure) 取向图,从图中可 以看出,这两种合金的晶粒尺寸无明显差异。图2 所示为两种合金的 X 射线衍射谱,主要包含 α -Mg 和 β-Mg₁₇Al₁₂相。图 3 进一步表征了 AZ41 和 AZ91 合金 的微观组织形貌,由图可知,AZ41和AZ91合金均包 含3 种相,即 α-Mg 基体、浅灰色的 β-Mg₁₇Al₁₂ 相以 及原子序数衬度更大的 Al-Mn 相。 α -Mg 和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相占据了合金微观结构 99%以上的体积 [8,11]。两种 合金凝固过程中,首先生成初生 Al₈Mn₅相,随后在 α-Mg 枝晶形核与生长的同时,Al 元素在液固界面 和 α -Mg 枝晶间富集进而生成 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂ 共 晶组织。AZ 系合金为富 Mg 亚共晶成分,其铸态组 织的主要特点为等轴 α-Mg 枝晶和离异共晶组织。 α-Mg+β-Mg17Al12 共晶组织在典型铸造工艺条件下 常表现为完全离异共晶或部分离异共晶[12-13]。

从 AZ41 合金的微观组织截面图(OM,SEM-BSE) 可以看出(图 3(a~c)),该合金中存在部分离异共晶 β-Mg₁₇Al₁₂相。从热力学角度来看,Al 元素在 α-Mg 枝晶内的背扩散较为困难,无法在低温阶段完全固 溶于 α-Mg 而达到热力学平衡态,因此发生共晶反 应(式(1))形成了非平衡态共晶 β-Mg₁₇Al₁₂相。

rab.r the chemical composition of the anoys												
Alloy	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Si	Be			
AZ41	Bal.	4.16	0.89	0.41	0.005 5	0.001	0.001	0.042	<0.000 1			
AZ91	Bal.	8.84	0.67	0.28	0.005 9	0.001	0.002	0.020	0.000 9			
	(a)		500 μm			500 µm	$\begin{array}{c} 0001 \overline{1210} \\ 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 0001 \overline{1210} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \hline \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \hline \\ \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \begin{array}{c} 01\overline{10} \\ \hline \\ \hline \end{array} \right) \\ \hline \end{array}$	undaries 5.20% 94.8%				
图 1 合金的 IPF-Z 图 :(a) AZ41, (b) AZ91												

表 1 实验合金的化学成分 w/% Tab 1 The chemical composition of the alloys

图 1 合金的 IPF-Z 图 :(a) AZ41, (b) AZ91 Fig.1 Inverse pole figure of alloys: (a) AZ41, (b) AZ91



图 2 AZ41 和 AZ91 合金的 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of AZ41 and AZ91 alloys

 $L \rightarrow \alpha - Mg + Al_4Mn + \beta - Mg_{17}Al_{12}$

在 AZ41 合金的部分离异共晶组织中, α -Mg 岛 填充在生成的共晶 β -Mg₁₇Al₁₂相中,但大部分 α -Mg共 晶相在 β -Mg₁₇Al₁₂颗粒外^[1,14-15]。与之不同,AZ91 合金 的 β -Mg₁₇Al₁₂相呈现完全离异共晶形貌(图 3(d~f)), 两种共晶相在微观结构中完全分离,每个枝晶间区 域存在一个独立的 β -Mg₁₇Al₁₂颗粒,与文献[16-17] 中观察到的连续 β -Mg₁₇Al₁₂ 骨架存在差别。由于 AZ91 合金的 Al 含量较高,其组织中 β -Mg₁₇Al₁₂相 的体积分数显著高于 AZ41 合金。

图 4 为两种合金中 Al、Zn、Mg 元素的 EPMA 线扫结果。AZ41 合金的元素 EPMA 线扫结果(图 4



(1)

图 3 合金中的共晶组织形貌:(a~c) AZ41, (d~f) AZ91 Fig.3 Eutectic morphology of alloys: (a~c) AZ41, (d~f) AZ91



图 4 Al、Zn、Mg 元素 EPMA 线扫结果((黄色)箭头代表扫描方向):(a~b) AZ41, (c~d) AZ91 Fig.4 EPMA line scan results of Al, Zn and Mg elements (the yellow arrow represents the scanning direction): (a~b) AZ41, (b~d) AZ91 (a~b))显示,枝晶间区域存在富 Al 的 α-Mg 共晶相, 这种富 Al 的 α-Mg 被称为过饱和 α-Mg 相^[8]。在凝 固的最后阶段,剩余液相中的 Al 元素含量升高并 在 α-Mg 枝晶间富集,导致生成连续的过饱和 α-Mg 相,它与共晶 β-Mg₁₇Al₁₂ 相一起组成部分离异共晶 α-Mg+β-Mg₁₇Al₁₂ 组织^[12,14],形成了连续网络。与AZ41 合金相比,AZ91 合金枝晶间未观察到过饱和 α-Mg 相(图 4(c~d))。两种铸态合金的共晶组织形貌对整 体微观组织和性能具有显著影响。

2.2 腐蚀性能分析

图 5 所示为在不同的浸泡时间(1,6,12 和 24 h) 下测量得到的 AZ41 和 AZ91 合金的奈奎斯特 (Nyquist)图以及波特(|Z|-Frequency)图。两种合金的 阻抗谱表现出不同特征,其中 AZ41 合金 1、6、12 h 的阻抗谱由高频区的容抗弧和低频区的感抗弧组 成,AZ41 合金 24 h 以及 AZ91 合金的阻抗谱仅包

含高频区容抗弧。高频区的容抗弧与电极/电解质界 面的双电层有关,其直径约等于工作电极的电荷转 移电阻[18],低频区的感抗弧则受到吸附粒子、腐蚀 产物或膜等多重因素的影响、直径代表电感电阻的 值^[10,18]。如图 5(a)所示, AZ41 阻抗在 1 h 为最小值, 并且随着浸泡时间接近于 24 h, 其阻抗呈现逐渐增 大的趋势;相反,AZ91 合金的阻抗(图 5(b))随着样 品的浸泡时间从1~24h而略微减小。在AZ41合金 中,前12h在低频区存在电感回路,这表示AZ41合 金表面可能存在氧化膜的破坏以及 Mg⁺ 与 H₂O 在 氧化膜破坏区域发生反应^[10,19-20],腐蚀产物没有完全 覆盖整个表面^[21]。AZ91 合金阻抗谱在前 24h 浸泡过 程中无法检测到低频电感回路、可能是由于其表面 氧化产物解吸弱,氧化膜保持相对完整。通常来说, 随着点蚀等情况破坏氧化产物膜、低频区会出现 电感回路^[2,22]。此外,从波特图中可以看出,AZ91 合





金的阻抗模值 |Z| 显著高于 AZ41 合金,表明 AZ91 合 金的耐蚀性能在合金浸泡初期(24 h) 内整体优于 AZ41 合金。

电化学阻抗谱采用图 6 所示的等效电路进行拟 合。AZ41 合金 1,6,12 h 的阻抗谱由图 6(a)进行拟 合,AZ41 合金 24 h 以及 AZ91 合金的阻抗谱由图 6 (b)进行拟合。电路元件 R_s 表示电极和电解液之间 的电阻,即溶液电阻,该值受参比电极和工作电极 之间的距离影响,测试前已将同一样品的 R_s 误差控 制在 5 $\Omega \cdot cm^2$ 以内。 R_a 表示电荷转移电阻。CPE 为 常相位角元件,代替接触界面双电层引起的电容。L 和 R_L 串联分别表示氧化膜破坏区域发生反应产生



的低频电感和电感电阻^[19-20]。EIS 数据的拟合结果见表 2,其中,AZ41 合金的 R_{α} 值随着浸泡时间的延长而增加,而 AZ91 合金的 R_{α} 值则随着浸泡时间的延长 长略微下降。

2.3 腐蚀形貌观察

镁合金的腐蚀速率随着浸泡时间延长产生较大 的变化,需要一段时间才能达到稳定状态^[23]。因此, 采用体视显微镜对 AZ41 和 AZ91 合金浸泡初期以 及浸泡 120 h 的宏观腐蚀形貌进行观察, 如图 7 所 示。所有样品表面均经过抛光、至少重复观察了两 次以保证实验结果的准确性。从图中可以看出,合 金的原始表面呈现暗黑色金属光泽,在浸泡过程中, AZ41 合金表面逐渐覆盖上白色的氧化产物、浸泡 24 h 时基本被氧化产物完全覆盖,浸泡时间延长至 120 h,表面未观察到明显变化。AZ91 合金则表现出 了不同的腐蚀形貌,AZ91样品表面在6h时相对均匀 地覆盖有明显的氧化膜(图中黄色箭头标记),具有 一定厚度且比较完整,这与 EIS 的结果一致。此外, 高 Al 含量的 Mg-Al 合金其氧化膜化学稳定性更 高,在浸泡早期阶段可以起到保护作用,这也会导致 AZ91 合金的电荷转移电阻 $R_{\rm cr}$ 更大^[21],阻止合金的 进一步腐蚀^[24-25]。当浸泡时间增加至 24 h 时,在光镜 下开始观察到明显的腐蚀、浸泡样品表面出现黑色 的 Mg(OH)₂ 腐蚀产物^[22,25-26],并在合金表面继续扩展;在浸泡时间达到 120 h时,AZ91 合金表面出现 了较明显的黑色腐蚀产物,腐蚀区域增大。

图 8 所示为 AZ41 和 AZ91 合金浸泡 1 h 后合 金表面形貌图。由图 8(a~b)可知,AZ41 合金浸泡 1 h 后表面氧化膜不完整,并未完全覆盖表面,在无膜区 域,表面有白色腐蚀产物,这是 Mg^+ 与 H_2O 发生化 学反应(式 2)^[19]产生的。

$$2Mg^{+}+2H_{2}O \rightarrow 2Mg^{2+}+2OH^{-}+H_{2}$$
(2)

相比之下,AZ91 合金的氧化膜更加完整,基本 完全覆盖了合金表面,完整的氧化产物膜会在一定 程度上阻碍腐蚀过程^[20]。这解释了 AZ91 合金在浸 泡初期(24 h)内的阻抗模值 |Z| 显著高于 AZ41 合金 原因。浸泡初期 AZ91 合金氧化膜的保护性使其耐 蚀性能优于 AZ41 合金。

从 EIS 拟合结果(表 2)中得知,AZ41 合金的 $R_{\rm e}$ 值随着浸泡时间的延长而增加,而 AZ91 合金的 $R_{\rm e}$ 值则随着浸泡时间的延长略微下降,即腐蚀初期 AZ41 合金的耐蚀性能随浸泡时间延长而提高, AZ91 合金的耐蚀性有所下降。图 7 中 AZ41 和 AZ91 合金浸泡 24 h 和 120 h 的宏观腐蚀形貌与性 能具有一致性。为了解这种趋势发生的原因,本文进 一步对 AZ41 和 AZ91 合金浸泡 24 h 后去除腐蚀产

10 mm

合金	时间 /h	$R_{s}/(\Omega \cdot \mathrm{cm}^{2})$	$R_{ m ct}/(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-n})$	n	$R_{\rm I}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	L
	1 h	15	360	1.18×10 ⁻⁵	0.93	629	61
A 77.4.1	6 h	15	1 180	2.28×10-5	0.92	1 769	268
AZ41	12 h	15	979	1.61×10 ⁻⁵	0.92	1 274	314
	24 h	16	1 962	1.40×10 ⁻⁵	0.94	-	-
	1 h	12	2 362	9.71×10 ⁻⁶	0.93	-	-
4701	6 h	12	2 253	1.01×10 ⁻⁵	0.92	-	-
AZ91	12 h	11	2 558	1.07×10 ⁻⁵	0.91	-	-
	24 h	11	2 233	1.35×10 ⁻⁵	0.89	-	-
	0 h	1 h	6 h	12 h		24 h	120 h

表 2 等效电路元件(*R*,, *R*_d, *CPE*, *R*_L, *L*)拟合结果 Tab.2 Fitting results of the equivalent circuit elements(*R*,, *R*_d, *CPE*, *R*_L, *L*)



图 7 AZ41 和 AZ91 合金在 0.1 M 的 NaCl 溶液中浸泡 0、1、6、12、24 和 120 h 的宏观腐蚀形貌 Fig.7 Macroscopic morphology of the AZ41 alloy and AZ91 alloy immersed in 0.1 M NaCl solution for 0, 1, 6, 12, 24 and 120 h



图 8 合金在 0.1 M 的 NaCl 溶液中浸泡 1 h 后合金表面氧化膜的微观形貌:(a~b) AZ41,(c~d) AZ91 Fig.8 Microscopic morphology of the oxide film on the alloy after 1 h immersion in 0.1 M NaCl solution: (a~b) AZ41, (c~d) AZ91

物的腐蚀形貌进行观察。如图 9 所示, AZ41 合金在 去除腐蚀产物后, α -Mg 基体腐蚀较为均匀, 过饱和 α -Mg 相和 β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织的连续网络显露出 来; 与之相反, AZ91 合金表面腐蚀不均匀, 出现了 较深的腐蚀坑。

Grimm 等^[8]研究发现,增加过饱和 α-Mg 相的连 续性比增加 β-Mg₁₇Al₁₂ 相的连续性对阻碍腐蚀扩展 更有效,过饱和 α-Mg 相在完全相互连接时可能作为 腐蚀屏障。该研究建立了合金的腐蚀速率和过饱和 α-Mg+β-Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织连续性之间的定量关系, 即尽管 β-Mg₁₇Al₁₂ 相本身是不连通的,但连续的过 饱和 α-Mg 相对于抑制腐蚀扩展具有重要的影响。 铸态 AZ41 合金中过饱和 α-Mg 相和 β-Mg₁₇Al₁₂ 相 形成的连续网络在合金的腐蚀扩展过程中具有屏 障作用,这导致了 AZ41 合金的 R_{et} 值逐渐增大;而 铸态 AZ91 合金由于不连通的 β-Mg₁₇Al₁₂ 与 α-Mg 基体耦合,形成了大量微区电偶,随着浸泡时间延 长,AZ91 合金表面在 120 h 时表现出明显的局部 腐蚀。





4 结论

(1)与 AZ41 合金相比,浸泡初期 AZ91 合金表 面的氧化膜相对完整且化学稳定性更高,在腐蚀初 期起到保护作用,这导致 AZ91 合金浸泡初期的耐 蚀性能优于 AZ41 合金。

(2)随浸泡时间延长,AZ41 合金中过饱和 α-Mg 和 β-Mg₁₇Al₁₂ 离异共晶组织形成的连续网络阻碍了 合金的腐蚀扩展;AZ91 合金中不连通的完全离异 共晶 β-Mg₁₇Al₁₂ 相与 α-Mg 基体耦合产生较多微区 电偶,出现明显的局部腐蚀现象。

参考文献:

- PARDO A, MERINO M C, COY A E, et al. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53 (27): 7890-7902.
- [2] FENG H, LIU S H, DU Y, et al. Effect of the second phases on cor-

rosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2330-2338.

- [3] 丁文江,吴玉娟,彭立明,等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展,2010,29(8): 37-45.
 DING W J, WU Y J, PENG L M, et al. Research and application development of advanced magnesium alloys [J]. Materials China, 2010, 29(8): 37-45.
- [4] 张永君,严川伟,王福会,等. 镁的应用及其腐蚀与防护[J]. 材料保护,2002,35(4):4-6.
 ZHANGYJ,YANCW, WANGFH, et al. Application, corrosion and protection of magnesium and its alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(4):4-6.
- [5] 张新,张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防 护技术,2015,27(1): 78-84.
 ZHANG X, ZHANG K. Research progress in corrosion behavior and mechanism of magnesium alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(1): 78-84.
- [6] 吴振宁,李培杰,刘树勋,等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造,2001,50(10): 583-586.
 WU Z N, LI P J, LIU S X, et al. Present state of researchon corro-

sion of magnesium alloys[J]. Foundry, 2001, 50(10): 583-586.

- [7] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
- [8] GRIMM M, LOHMULLER A, SINGER R F, et al. Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of cast Mg-Al alloys[J]. Corrosion Science, 2019, 155: 195-208.
- [9] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K S. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 134-149.
- [10] LI J, JIANG Q, SUN H, et al. Effect of heat treatment on corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in 3.5wt.% sodium chloride solution [J]. Corrosion Science, 2016, 111: 288-301.
- [11] SONG G L, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1999, 41(2): 249-273.
- [12] ZENG G, XIAN J W, GOURLAY C M. Growth of Al₈Mn₅ intermetallic in AZ91: Magnesium Technology 2017[C]. Cham: Springer International Publishing, 2017. 85-92.
- [13] KANG J H, PARK J, SONG K, et al. Microstructure analyses and phase-field simulation of partially divorced eutectic solidification in hypoeutectic Mg-Al alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1672-1679.
- [14] NAVE M D, DAHLE A K, STJOHN D H. Eutectic growth morphologies in magnesium-aluminium alloys [M]//KAPLAN H I, HRYN J N, CLOW B B. Magnesium Technology 2000. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000: 233-242.
- [15] LUNDER O, LEIN J E, AUNE T K, et al. The role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91[J]. Corrosion, 1989, 45 (9): 741-748.
- [16] SINGH RAMAN R K. The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(8): 2525-2531.

- [17] ZENG G, XIAN J W, GOURLAY C M. Nucleation and growth crystallography of Al₈Mn₅ on B₂-Al(Mn,Fe) in AZ91 magnesium alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 364-376.
- [18] ZHANG T, MENG G, SHAO Y, et al. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2934-2942.
- [19] SONG G L, SHI Z. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 85: 126-140.
- [20] CHEN J, WANG J, HAN E, et al. AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1 M sodium sulfate solution [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (9): 3299-3309.
- [21] ZHANG Y, YAN C, WANG F, et al. Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution [J]. Corrosion Science, 2005, 47(11): 2816-2831.
- [22] WANG L, SHINOHARA T, ZHANG B P. XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5807-5812.
- [23] ATRENS A, LIU M, ABIDIN N I Z, et al. Corrosion of magnesium (Mg) alloys and metallurgical influence[M]//SONG G L. Corrosion of Magnesium Alloys. Amsterdam: Elsevier, 2011: 117-165.
- [24] ESMAILY M, BLUCHER D B, SVENSSON J E, et al. New insights into the corrosion of magnesium alloys-the role of aluminum [J]. Scripta Materialia, 2016, 115: 91-95.
- [25] ZHAO M C, SCHMUTZ P, BRUNNER S, et al. An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing [J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1277-1292.
- [26] JEONG H, CHO J. Characterization of films fabricated on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and immersion methods [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 354: 342-350.