DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4138

反向挤压对 Mg–1Bi–0.5Gd 合金耐蚀性的影响

贾　征,杜思潮,毛志文
(沈阳大学 机械工程学院焊接工程系,辽宁 沈阳 110044)

摘　要:镁合金因其密度低、比强度高等优点,在航空航天、汽车工业和电子产品中得到广泛应用。然而,镁合金的耐蚀性能较差,限制了其应用。为改善镁合金的耐蚀性,本文采用 Bi 和 Gd 元素进行合金化处理,并通过反向挤压工艺制备了 Mg-1Bi-0.5Gd (0.94%Bi, 0.53%Gd,质量分数)合金。通过 XRD、OM、SEM、析氢实验和电化学测试,研究了挤压前后 Mg-1Bi-0.5Gd 合金的微观组织和腐蚀行为的变化。结果表明,与均匀态合金相比,挤压态 Mg-1Bi-0.5Gd 合金表现出更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度,显示出更优异的耐蚀性。这是由于挤压工艺细化了合金的晶粒组织,显著提升了耐蚀性能。

关键词:反向挤压;Mg-1Bi-0.5Gd 合金;电化学;晶粒细化
中图分类号:TG146.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)09-0895-06

Effect of Reverse Extrusion on the Corrosion Resistance of the Mg–1Bi–0.5Gd Alloy

JIA Zheng, DU Sichao, MAO Zhiwen
(College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Magnesium alloys are widely used in aerospace, automobile and electronic products because of their low density and high specific strength. However, the poor corrosion resistance of magnesium alloys limits their application. To improve the corrosion resistance of magnesium alloys, Bi and Gd were used for alloying, and a Mg-1Bi-0.5Gd (0.94 wt. %Bi, 0.53 wt. %Gd) alloy was prepared via a reverse extrusion process. The microstructure and corrosion behavior of the Mg-1Bi-0.5Gd alloy before and after extrusion were studied via XRD, OM, SEM, hydrogen evolution experiments and electrochemical tests. The results show that, compared with the homogeneous alloy, the extruded Mg-1Bi-0.5Gd alloy has greater corrosion potential and a lower corrosion current density, resulting in better corrosion resistance, which is attributed to the extrusion process further refining the grain structure of the alloy and significantly improving its corrosion resistance.

Key words: reverse extrusion; Mg-1Bi-0.5Gd alloy; electrochemistry; grain refinement

镁合金因其密度低、比强度高和优良的导热性,成为航空航天、汽车工业和电子产品等领域的重要材料。然而,镁合金的耐蚀性能较差,极大地限制了其在腐蚀环境中的广泛应用[1-3]。近年来,研究人员通过合金化和热处理等方法,致力于改善镁合金的耐蚀性能。

已有研究表明,适量 Bi 元素的添加,可以优化合金的微观组织,从而提高镁合金的耐腐蚀性能[4]。Wang 等[5]研究了 Bi 添加对 AZ80 合金微观结构的影响,发现当 Bi 含量小于 1%时,具有显著的晶粒细化效果。凭借优良的性能,稀土元素已经受到人们的广泛关注。其中,Gd 元素以其在镁中较高的固溶度(23.5%,质量分数,下同),可以实现优秀的固溶强化效果[6],此外,Gd 元素的添加对镁合金熔体有良好的除杂效果[7-8]。Ci 等[9]研究了微量 Gd 元素的添加对 Mg-Y 合金耐蚀性的影响,发现微量 Gd 元素的添加改善了合金的腐蚀产物膜,从而显著提高了合金的耐蚀性。目前,对于 Bi 和微量 Gd 元素复合添加对镁合金耐蚀性的研究较少。本文制备了新型 Mg-1Bi-0.5Gd(0.94%Bi, 0.53%Gd)镁合金,为开发新型耐蚀镁合金提供新的思路。

挤压态合金由于其独特的显微组织和物理性

收稿日期:2024-07-21
基金项目:辽宁省教育厅重点资助项目(LJKZ1171)
作者简介:贾　征,1982 年生,博士,教授.研究方向为镁合金开发.Email: jz140@163.com
引用格式:贾征,杜思潮,毛志文.反向挤压对 Mg-1Bi-0.5Gd 合金耐蚀性的影响[J].铸造技术,2024,45(9):895-900.
JIA Z, DU S C, MAO Z W. Effect of reverse extrusion on the corrosion resistance of the Mg-1Bi-0.5Gd Alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(9): 895-900.

中国知网　https://www.cnki.net

能，可能表现出不同的腐蚀行为和耐蚀性能。由于挤压工艺相比于轧制等工艺，使合金受到 3 个方向的压缩，因此不易产生裂纹，对镁合金具有良好的晶粒细化效果[10]。本研究通过反向挤压工艺制备了挤压态 Mg-1Bi-0.5Gd 合金，旨在系统评估挤压态 Mg-1Bi-0.5Gd 合金的耐蚀性能，并与均匀态合金进行对比分析。通过显微组织观察、浸泡实验和电化学测试，揭示合金在不同状态下的耐蚀机理，为镁合金的实际应用提供理论依据，为开发高耐蚀性镁合金材料提供新的方法。

1 实验材料与方法

1.1 合金制备

实验采用工业纯 Mg(99.9%)，纯 Bi(99.9%)，中间合金Mg-25Gd(75%Mg, 25%Gd)制备 Mg-1Bi-0.5Gd 合金。熔炼前，对浇铸所需要的坩锅和模具表面进行清理，去除其表面氧化物后预热。将坩埚放入电阻炉(SG2-12-9)中预热后加入 Mg 锭，将温度加热到 760 ℃使其完全融化，将温度保温到 750 ℃后，扒渣并加入纯 Bi 和中间合金 Mg-25Gd，在熔体表面撒上 5 号熔剂并搅拌 2~3 min，直至完全融化。待温度降低至 720 ℃，静置 20 min 后在 CO_2 和 SF_6(100∶1)混合气体保护下浇注到 ϕ60 mm×240 mm 的低碳钢模具中，将得到的铸锭放在箱式电阻炉保温 400 ℃×12 h，并进行水淬，得到均匀化处理的合金。将均匀态合金车削成ϕ46 mm×110 mm 的圆柱，在 600 t 四柱液压机上进行反向挤压，挤压温度 300 ℃，挤压速度为 1 mm/s，挤压比为 14∶1。

1.2 实验方法

采用 X 射线衍射(XRD，岛津 -7000 型)对合金的物相组成进行分析，利用金相显微镜(OM, Olympus 8G44018 型)和扫描电镜(SEM, Hitachi-S4800 型)对合金的微观组织进行表征。

所有腐蚀实验均在 3.5%NaCl 溶液中进行，在 25 ℃下进行析氢实验，用式(1)[11]计算析氢腐蚀速率P_H:

$$P_H=\frac{8.76\times10^4\times\Delta V\times M}{A\times t\times\rho} \quad (1)$$

式中，P_H 是析氢实验的腐蚀速率，mm/year；ΔV 是析氢实验中析出的氢气总量，mL；M 是氢气产生速率与合金质量损失速率之间的关系，为0.001 083 g/mL；A 为析氢样品的总表面积，cm^2；t 是析氢实验浸泡时间，h；ρ 为合金样密度，g/cm^3。

电化学测试包括动态电位极化(PDP)测试和电化学阻抗谱(EIS)测试，在室温下利用电化学工作站(CHI660E 型)进行，为保证数据的真实性，每种合金分别测试了 3 个有效样品。

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织分析

对铸态合金用电感耦合等离子体光谱仪(ICP, Plasma 2000 型)检测，样品实际成分如表 1 所示。

表 1 合金实际化学成分

Tab.1 The actual chemical composition of the alloys (mass fraction/%)

Alloy	Actual chemical composition		
	Mg	Bi	Gd
Mg-1Bi-0.5Gd	Bal.	0.94	0.53

图 1 是均匀态和挤压态 Mg-1Bi-0.5Gd 合金的 XRD 图谱。从结果可以看出均匀态合金的衍射峰包括 α-Mg 和 Mg_5Gd 相，经过挤压后合金的物相组成并没有发生变化。

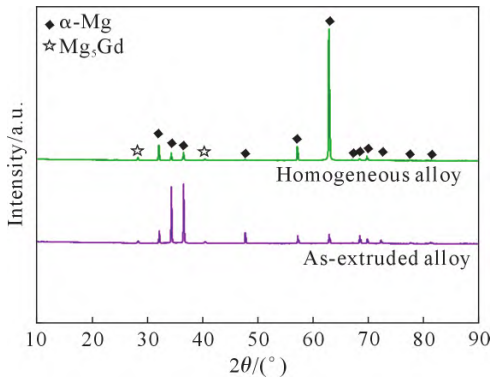


图 1 均匀态和挤压态 Mg-1Bi-0.5Gd 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-homogenous and as-extruded Mg-1Bi-0.5Gd alloys

Mg-1Bi-0.5Gd 合金均匀态和挤压态的金相组织如图 2 所示。均匀态合金晶粒由粗大的枝晶组成，第二相在晶界处析出，与均匀态相比，挤压的晶粒发生了动态再结晶，由枝晶向等轴晶转变，并对晶粒产生了细化。图 3 为 2 种合金的 SEM 表征结果，两种合金的第二相形态主要由颗粒状组成，可以看到挤压后第二相沿着挤压方向分布。用 Image-Pro Plus 软件对第二相面积分数进行统计，发现挤压后第二相面积分数由 2.6%增加至 3.2%。

2.2 腐蚀性能

均匀态和挤压态合金浸泡 24 h 后氢气析出体积和平均析氢腐蚀速率如图 4 所示，图 4a 可以看出挤压态合金的氢气析出量比均匀态少。合金的析氢反应分为 2 个阶段，在刚开始的 2 h 中，析出的氢气量较少，腐蚀速率较低，这是由于试样在刚浸入溶液中时，局部开始点蚀，腐蚀进程还比较缓慢[12-13]。图 5 分别展示了 2 种合金在第 0.5 和 12 h 去除腐蚀产物后

中国知网 https://www.cnki.net

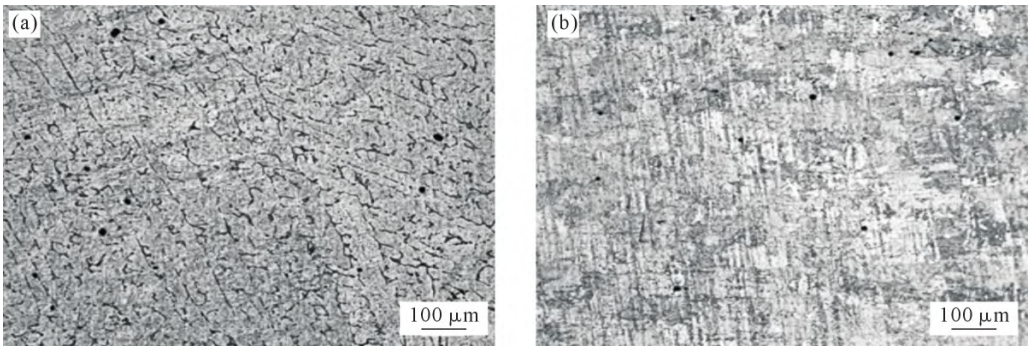


图 2　Mg-1Bi-0.5Gd 合金金相组织：(a) 均匀态；(b) 挤压态

Fig.2　Microstructure of the Mg-1Bi-0.5Gd alloy: (a) homogeneous state; (b) as-extruded state

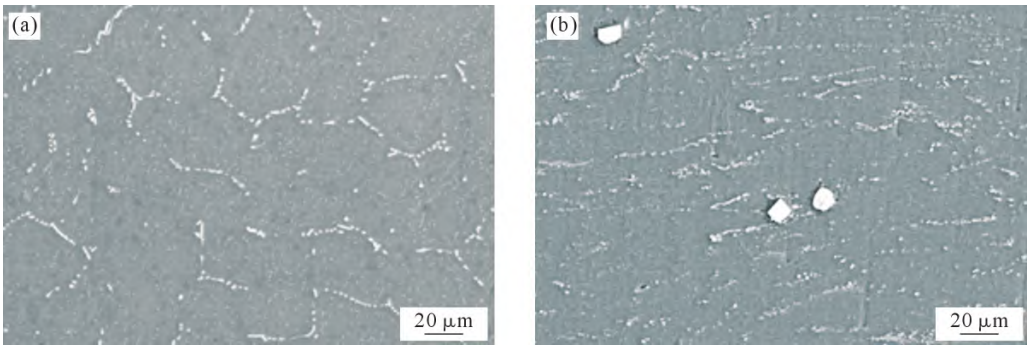


图 3　Mg-1Bi-0.5Gd 合金 SEM 图：(a) 均匀态；(b) 挤压态

Fig.3　SEM images of the Mg-1Bi-0.5Gd alloy: (a) homogeneous state; (b) as-extruded state

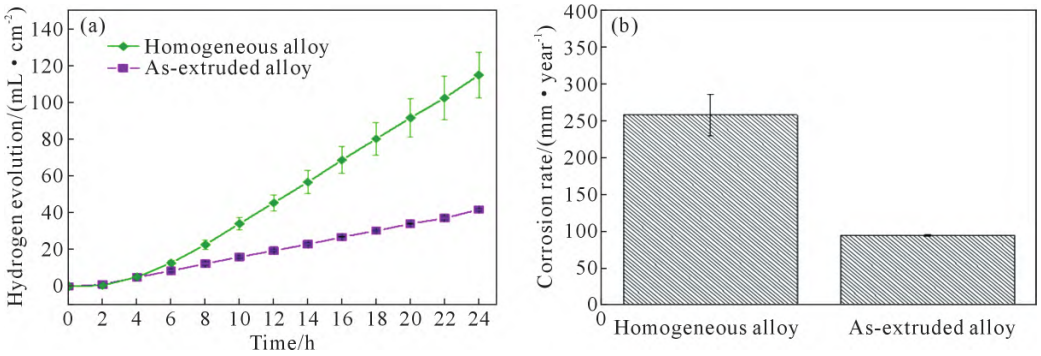


图 4　氢气析出体积和平均析氢腐蚀速率：(a) 24 h 析氢量；(b) 析氢腐蚀速率

Fig.4　Hydrogen evolution volume and average hydrogen evolution corrosion rate: (a) 24 h hydrogen evolution amount; (b) hydrogen evolution corrosion rate

的宏观形貌，印证了上述析氢反应的规律。通过式(1)计算出合金的析氢腐蚀速率，结果如图 4b 所示，均匀态合金的析氢腐蚀速率为258 mm/year，挤压态合金的析氢腐蚀速率为 95 mm/year，这说明挤压后合金的耐蚀性得到了提高，这与挤压对合金微观组织的改变有关。

对腐蚀 24 h 后去除表面腐蚀产物后的合金表面 SEM 分析如图 6。可以看出，均匀态合金表面的腐蚀坑分布更广更深，局部出现了较为严重的层状腐蚀，而挤压态合金表面尚可看到较为平整的金属表面，腐蚀坑较浅。这表明经过反向挤压变形工艺，合金的耐蚀性得到了提高，这与析氢实验结果一致。均匀态合金晶粒尺寸粗大，成分偏析严重，导致耐蚀性不佳。研究表明，晶粒细化是提高合金耐蚀性的有效方法[14]。虽然 Bi 元素可以细化合金的晶粒尺寸，但细化的效果十分有限。合金经过反向挤压工艺后，粗大的枝晶向等轴晶转变，并细化了晶粒。相比于均匀态合金，挤压后细小的晶粒具有更大的晶界体积分数，使合金在腐蚀过程中更容易形成稳定的腐蚀产物膜，阻止了合金的进一步腐蚀[15-16]。此外，第二相的形态对镁合金的腐蚀也有着重要的影响。合金与腐蚀介质接触时，基体通常作为阳极而第二相作为阴极发生电偶腐蚀[17]。经过反向挤压工艺，第二相均匀且连续分布在在基体上，暴露在腐蚀介质中的基体作为阳极被腐蚀后，阳极–阴极电路被切断，阴极相有效阻止了腐蚀进程[18-19]。

2.3　电化学性能

图 7a 显示了在 3.5%NaCl 溶液中，均匀态和挤压态合金的动电位极化曲线。极化曲线的阴极分支对应析氢反应，阳极分支对应 α-Mg 基体的溶解反应。

中国知网　https://www.cnki.net

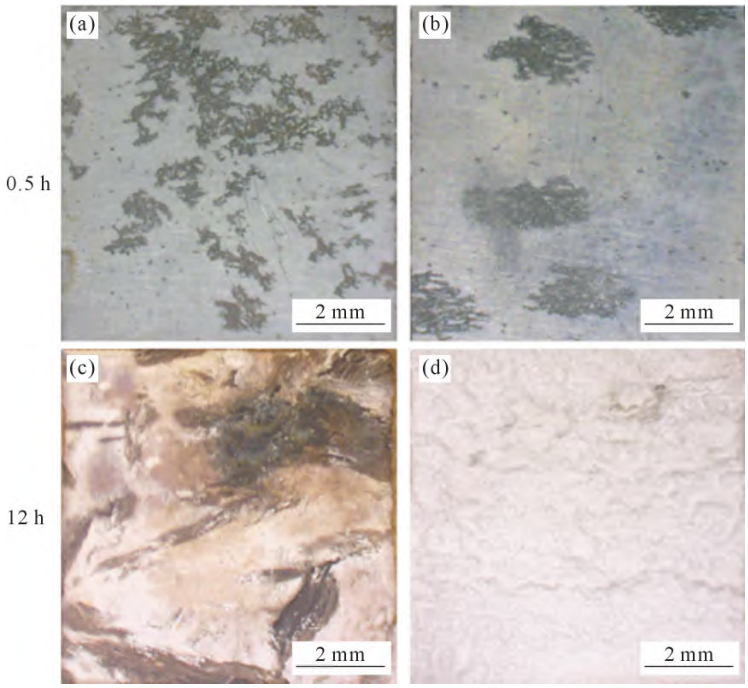


图 5 合金浸泡 24 h 后去除表面腐蚀产物后的宏观形貌：(a) 均匀态浸泡 0.5 h；(b) 挤压态浸泡 0.5 h；(c) 均匀态浸泡 12 h；(d) 挤压态浸泡 12 h

Fig.5 The macroscopic morphology of the alloy after soaking for 24 h and removing the surface corrosion products: (a) homogeneous soaking for 0.5 h; (b) extruded soaking for 0.5 h; (c) homogeneous soaking for 12 h; (d) extruded soaking for 12 h

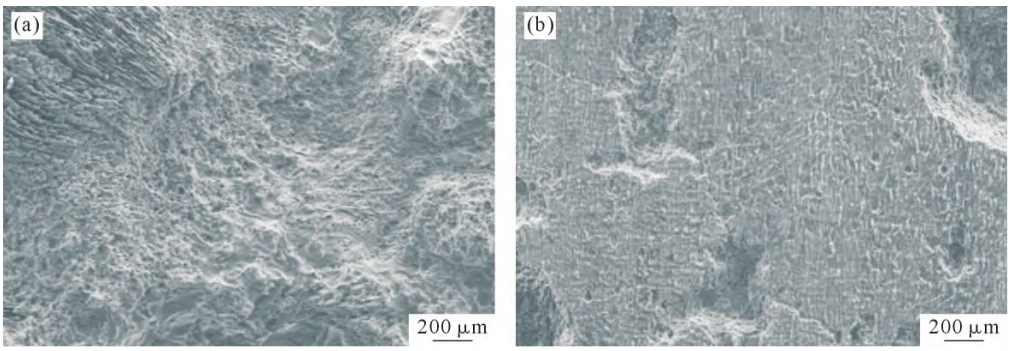


图 6 合金浸泡 24 h 后去除表面腐蚀产物后的 SEM：(a) 均匀态；(b) 挤压态

Fig.6 SEM images of the alloys after 24 h of immersion and removal of corrosion products: (a) homogeneous state; (b) as-extruded state

图中极化曲线阴极区表现出稳定的线性区，这表明合金在腐蚀过程中有着稳定的腐蚀速率，对应图 4a 印证了这一关观点。对极化曲线进行拟合所得的自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(i_{corr})列在表 2 中。通过极化曲线拟合得到的腐蚀电流密度越小，说明合金的耐腐蚀性能越好[20]。挤压后合金的腐蚀电流密度由64.9 μA/cm² 降低到了 52.13 μA/cm²，说明耐蚀性得到了提高，这与之前的析氢实验结果一致。

图 7b 为两种合金在 3.5%NaCl 溶液中稳定开路电位下的电化学阻抗图。由图中 Nyquist 曲线可

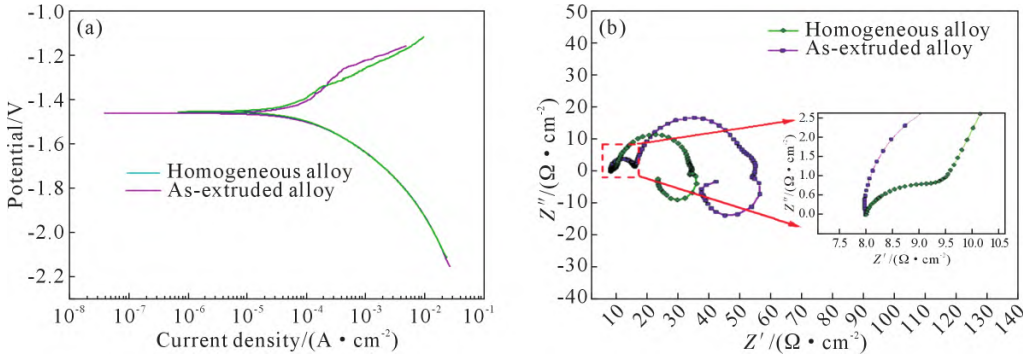


图 7 Mg-1Bi-0.5Gd 合金的极化曲线和 Nyquist 图：(a) 极化曲线图；(b) Nyquist 图

Fig.7 Polarization curves and Nyquist diagrams of the Mg-1Bi-0.5Gd alloy: (a) polarization curve; (b) Nyquist diagram

中国知网 https://www.cnki.net

表2 Mg–1Bi–0.5Gd合金极化曲线拟合结果
Tab.2 Fitting results of the polarization curve of the Mg–1Bi–0.5Gd alloy

Alloy state	E_{corr}/V	i_{corr}/(μA·cm^{-2})
Homogeneus	-1.44	64.90
As-extruded	-1.45	52.13

观察到，2 种合金中均存在一个高频容抗弧和一个低频感抗弧，这说明挤压后合金的腐蚀机理并未改变。一般来说，高频区容抗弧的大小与合金表面和电解液表面的双电层中电荷的转移有关[21]，较大的高频区容抗弧意味着较低的腐蚀速度，而挤压态合金具有较大的高频容抗弧，这使得挤压态合金在腐蚀过程中具有较大的电阻阻碍电荷的转移，从而在一定程度上保护 α-Mg 基体，降低了腐蚀速度，使得合金的耐蚀性得到了提高。

3　结论

(1)对 Mg-1Bi-0.5Gd 合金进行了反向挤压工艺。经过挤压，第二相种类并没有发生变化，都为 Mg_5Gd 相。晶粒的形状和尺寸发生了改变，晶粒由枝晶向等轴晶转变，在尺寸上得到了细化。

(2)通过析氢实验对合金的耐蚀性进行了表征，经过挤压后，合金的耐蚀性得到了提高，析氢腐蚀速率由 258 mm/year 降低到了 95 mm/year。

(3)对极化曲线进行拟合，挤压后的合金的 i_{corr} 较小，说明耐蚀性得到了提高。反向挤压工艺并没有改变合金的腐蚀机理，但提高了耐蚀性。

参考文献：

[1] CHO D H, LEE B W, PARK J Y, CHO K M, PARK I M. Effect of Mn addition on corrosion properties of biodegradable Mg-4Zn-0.5Ca-xMn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1166-1174.

[2] 王中琪，许春香，杨丽景，田林海，黄涛，史义轩，杨文甫. 医用可降解 Mg-2Y-1Zn-xZr 合金微观组织和耐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报，2022, 42(1): 113-119.
WANG Z Q, XU C X , YANG L J, TIAN L H, HUANG T, SHI Y X, YANG W F. Microstructure and corrosion resistance of medical degradable Mg-2Y-1Zn-xZr Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(1): 113-119.

[3] 代卫丽，王景行，罗帅，杜宁，刘凡，胥立栋，张俊，宋月红，刘彦峰. AM60 镁合金超疏水表面制备及防腐蚀性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报，2022, 42(2): 301-308.
DAI W L, WAMG J H, LUO S, DU N, LIU F, XU L D, ZHANG J, SONG Y H, LIU Y F. Fabrication of super-hydrophobic surface on AM60 Mg-alloy and its corrosion resistance[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(2): 301-308.

[4] 吴夏，潘复生，程仁菊，罗素琴，董含武. Bi 对挤压态 AZ61 镁合金组织和力学性能影响[J]. 功能材料，2017, 48(2): 2247-2252.
WU X, PAN F S, CHENG R J, LUO S Q, DONG H W. Effect of Bi addition on microstructures and mechanical properties of as-extruded AZ61 magnesium alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(2): 2247-2252.

[5] WANG Y X, ZHOU J X, WANG J, LUO T J, YANG Y S. Effect of Bi addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 711-716.

[6] 姚怀，方博洋，曹嘉龙，王晓博，叶文龙，李晴，李云翔. Gd 含量对挤压态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 生物镁合金组织及耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报，2021, 31(8): 2101-2114.
YAO H, FANG B Y, CAO J L, WANG X B, YE W L, LI Q, LI Y X. Effect of Gd content on microstructure and corrosion resistance of as-extruded Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2101-2114.

[7] CAI Y, YAN H, ZHU M Y, ZHANG K, YI X N, CHEN R S. High-temperature oxidation behavior and corrosion behavior of high strength Mg-*x*Gd alloys with high Gd content[J]. Corrosion Science, 2021, 193: 109872.

[8] YIN S Q, DUAN W C, LIU W H, WU L, BAO J X, YU J M, LI L, ZHAO Z, CUI J Z, ZHANG Z Q. Improving the corrosion resistance of $MgZn_{1.2}Gd_xZr_{0.18}$ (x = 0, 0.8, 1.4, 2.0) alloys *via* Gd additions[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108962.

[9] CI W J, DENG L L, CHEN X H, DAI X, FENG L, WEN C, BAI J Y, PAN F S. Effect of minor Gd addition on microstructure, mechanical performance, and corrosion behavior of Mg-Y-Gd alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 4107-4120.

[10] WEI F, ZHOU S H, WANG J H, SHI B, JIN P P, DING Y, GUO X. Effect of extrusion temperature on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-6Sn-3Al-1Zn alloy[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107328.

[11] JIA Z，YU B，WANG Z Z, HAN X, FU L. Effects of Zn on corrosion properties of homogenized Mg-3Sn-1Ca-1Cu alloy[J]. Crystals, 2022, 12(5): 660.

[12] LIU Y, CHENG W L, GU X J, LIU Y H, CUI Z Q, WANG L F, WANG H X. Tailoring the microstructural characteristic and improving the corrosion resistance of extruded dilute Mg-0.5Bi-0.5Sn alloy by microalloying with Mn[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(5): 1656-1668.

[13] WANG X J, CHEN Z N, REN J, KANG H J, GUO E Y , LI J H, WANG T M. Corrosion behavior of as-cast Mg-5Sn based alloys with In additions in 3.5 wt. % NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108318.

[14] BIRBILIS N, RALSTON K D, VIRTANEN S, FRASER H L, DAVIES C H J. Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45(3): 224-230.

[15] GOLLAPUDI S. Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials[J]. Corrosion Science, 2012, 62: 90-94.

[16] PAWAR S, SLATER T J A, BURNETT T L, ZHOU X, SCAMANS G M, FAN Z, THOMPSON G E, WITHERS P J. Crystallographic effects on the corrosion of twin roll cast AZ31 Mg alloy sheet[J]. Acta Materialia. 2017, 133: 90-99.

中国知网　https://www.cnki.net

[17] BAHMANI A, ARTHANARI S, SEON S K. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 134-149.

[18] WU P P, XU F J, DENG K K, HAN F Y, ZHANG Z Z, GAO R. Effect of extrusion on corrosion properties of Mg-2Ca-xAl (x=0, 2, 3, 5) alloys[J]. Corrosion Science, 2017, 127: 280-290.

[19] CHOI H Y, KIM W J. The improvement of corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through development of dense and tight network structure of Al-rich α phase by addition of a trace amount of Ti[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 736-745.

[20] TOK H Y, HAMZAH E, BAKHSHESHI-RAD H R. The role of bismuth on the microstructure and corrosion behavior of ternary Mg-1.2Ca-*x*Bi alloys for biomedical applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 640: 335-346.

[21] CHENG W L, MA S C , BAI Y, CUI Z Q, WANG H X. Corrosion behavior of Mg-6Bi-2Sn alloy in the simulated body fluid solution: The influence of microstructural characteristics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731: 945-954.

中国知网 https://www.cnki.net