DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4139

Ca 对均匀化态 Mg–Bi 基合金耐腐蚀性能的影响

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

摘　要:Mg-Bi 基合金被称为“绿色金属”,被广泛应用于汽车,航空航天等领域,是开发新型镁合金的理想材料。为了弥补其耐蚀性不足的缺点,本文通过微合金化设计了一种新型的低合金化 Mg-1Bi-0.3Ca 镁合金,研究了 0.3%Ca 的添加对 Mg-Bi 基合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的腐蚀行为。析氢失重实验和电化学实验表明,0.3%Ca 元素的添加使合金的耐蚀性能提高,两种合金的 Nyquist 图均由一个高频容抗弧以及一个低频感抗弧组成,Mg-1Bi-0.3Ca 合金的腐蚀速率最低,为 0.365 mm/y。XRD 和金相图结果表明,0.3%Ca 元素的添加没有改变两种合金第二相种类,Mg-1Bi 及 Mg-1Bi-0.3Ca 的第二相为 Mg_3Bi_2 相,但是 Ca 元素的添加改变了第二相分布。

关键词:腐蚀性能;Mg-Bi 合金;合金化;电化学

中图分类号:TG146.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)11-1069-06

Effect of Ca on the Corrosion Resistance of Homogeneous Mg–Bi Alloy

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

Abstract: Mg-Bi based alloys, which are ideal materials for the development of new magnesium alloys, are known as “green metals” and are widely used in automotive, aerospace and other fields. To compensate for the lack of corrosion resistance, a new type of low-alloy Mg-1Bi-0.3Ca magnesium alloy was designed by microalloying in this work, and the corrosion behavior of a Mg-Bi based alloy in a 3.5 wt.% NaCl aqueous solution was investigated by adding 0.3 wt.% Ca. Hydrogen evolution and electrochemical experiments reveal that the addition of 0.3 wt.% Ca improves the corrosion resistance of the alloys, and the Nyquist plots of the two samples consist of two loops, one high-frequency capacitive loop and one short low-frequency inductive loop. The Mg-1Bi-0.3Ca alloy has the lowest corrosion rate, with a value of 0.365 mm/y. The XRD and metallographic results show that the addition of 0.3 wt.% Ca does not change the type of second phase in either alloy, which is the Mg_3Bi_2 phase, but influences the distribution.

Key words: corrosion performance; Mg-Bi alloy; alloying; electrochemical

镁合金因其轻量和高强度等特性成为轻量化材料研究的热点，然而其抗腐蚀性能仍存在挑战。涂层技术和合金化是提高耐蚀性的两种常用方法,其中合金化因制备相对简单而被广泛应用[1-10]。

在本研究中,选择 Bi 和 Ca 作为合金元素。据报道,无毒 Mg-Bi 合金系显示出材料开发的潜在潜力[11-12],且 Bi 的加入可形成热稳定的 Mg_3Bi_2 相(熔点 823 ℃)，显著提升合金的成形性和强度。Huang 等[13]和 Yuan 等[14]发现在 ZK60、AZ91 合金中加入少量 Bi 元素可以通过细化晶粒提高抗拉强度。然而,高 Bi 含量会导致大量 Mg_3Bi_2 颗粒析出，这些颗粒因电位较高而可能诱发微电偶腐蚀[15]。因此,适量添加 Bi(如 1%,质量分数,下同)有助于保持 Mg-Bi 基合金的耐腐蚀性。

Ca 是人体骨骼中的重要元素,镁合金中释放的 Ca^{2+} 可促进骨骼愈合。Liu 等[16]的研究发现,Ca 元素不仅能够形成致密的氧化物膜,阻止外部介质渗透,少量 Ca 的加入还可将镁合金的腐蚀模式从点蚀转变为丝状腐蚀。近年来的研究表明,适量 Ca 的添加可通过形成保护膜和细化晶粒提高镁合金的耐蚀

收稿日期:2024-07-21

基金项目:国家自然科学基金(51901037);辽宁省自然科学基金(20170520310);辽宁省自然科学基金指导计划(2019-ZD-0561);辽宁省博士启动基金(2019-BS-083);2019 年沈阳大学大学生创新创业训练计划(2019110350102)

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,毛志文,杜思潮,郝明珠.Ca 对均匀化态 Mg-Bi 基合金耐腐蚀性能的影响[J].铸造技术,2024,45(11):1069-1074.
JIA Z, MAO Z W, DU S H, HAO M Z. Effect of Ca on the corrosion resistance of homogeneous Mg-Bi alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(11): 1069-1074.

中国知网　https://www.cnki.net

性。但是 Kim 等[17]发现，随着 Ca 含量的增加，Mg_2Ca 相在 Mg 基体上大量析出，与 Mg 基体之间形成微原电池，加速了基体的优先溶解，导致耐蚀性下降。因此，普遍认为降低镁合金中合金元素 Ca 的含量(<1.0%) 将有利于改善铸态和变形态镁合金的耐腐蚀性和机械性能。Rad 等[18]对 Mg-xCa 合金(x=0.5%、1.25%、2.5%和 10%)的研究表明，腐蚀速率随 Ca 含量增加而显著增加。因此本研究聚焦于 Mg-1Bi-0.3Ca 均匀态镁合金，并关注微量 Ca 对其显微组织(包括晶体结构、相变行为等)及抗腐蚀性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

实验采用工业纯 Mg(99%)，纯 Bi(99%)和 Mg-25%Ca 中间合金为材料制备了 Mg-1Bi 及 Mg-1Bi-0.3Ca 合金。流程如下：将铁制坩埚放入电阻炉中进行加热至 500 ℃，将纯镁块放入并通入保护气(CO_2:SF6=100:1，体积比)进行保护熔炼，继续升温到 735 ℃。待镁块完全熔化对镁熔体进行扒渣，撒上适量的 2 号溶剂(熔剂厂家：山西银光华盛镁业股份有限公司)，再把铋块放入并搅拌均匀，再关上熔炼炉，然后将温度降到 720 ℃，保温 20 min。关闭控温电源，扒渣后加入 Mg-25Ca，继续搅拌均匀，打开控温电源保温 20 min。最后，将熔体静置 20 min 后倒入 ϕ65 mm×240 mm 模具中。冷却至室温，将铸锭放入箱式电阻炉(SX2-6-16A)均匀化处理 400 ℃×12 h。合金的具体成分用 Plasma 2000型电感耦合等离子体光谱仪(ICP)检测，如表 1 所示。

表1 镁合金的实际化学成分

Tab.1 Actual chemical composition of magnesium alloys (mass fraction/%)

Alloy	Mg	Bi	Ca
Mg-1Bi	Bal.	1.03	-
Mg-1Bi-0.3Ca	Bal.	0.92	0.36

将铸锭去除有收缩缺陷(约 80 mm)的锭头后，从铸锭中心取试样，如图 1 所示。

1.2 微观结构表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD)进行物相分析，光学显微镜 (OM, Leica DM2700 M)、扫描电镜(SEM, TESCAN MIRA3) 附带 X 射线能谱仪(EDS)装置进行微观结构表征。

1.3 腐蚀测试

在 25 ℃的恒温环境下，对均匀态 Mg-1Bi及 Mg-1Bi-0.3Ca 合金进行 24 h 析氢失重实验。利用 SiC 砂纸将试样的 6 个面分别打磨至 #5000，制备浓度为 3.5%的 NaCl 溶液，将待检测试样完全浸泡

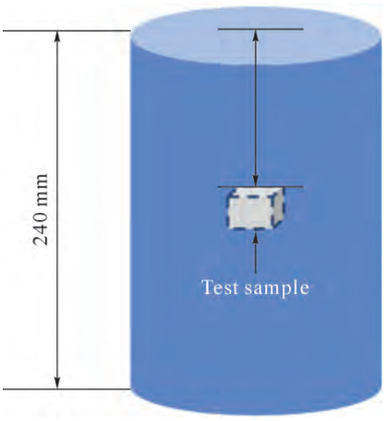


图 1 取样位置

Fig.1 Sampling position

其中，利用滴定管收集析出氢气，并称量腐蚀后试样的质量，利用式(1)和(2)计算合金的腐蚀速率以此来衡量合金的耐蚀性能。利用铬酸与超声波对腐蚀后的镁合金表面进行清洗，利用配备能谱仪的扫描电镜对镁合金表面的腐蚀形貌进行观察。

失重腐蚀速率计算式如下[19]：

$$P_W=\frac{8.76\times10^4\Delta g}{A t\rho} \tag{1}$$

式中，P_W 为腐蚀速率，mm/y；Δg 为合金浸泡前后的质量差，g；A 为样品表面积，cm^2；t 为腐蚀时间，h；ρ 为试样密度，g/cm^3。

析氢腐蚀速率计算式如下[20]：

$$P_H=\frac{8.76\times10^4\Delta VM}{A t\rho} \tag{2}$$

式中，P_H 为析氢腐蚀速率，mm/y；ΔV 为氢气总量，mL；M 为合金质量损失率与氢析出率的关系，0.001 083 g/mL；A 为样品表面积，cm^2；t 为腐蚀时间，h；ρ 为试样密度，g/cm^3。

利用型号为 CHI660E 的电化学工作站对均匀态 Mg-1Bi 和 Mg-1Bi-0.3Ca 合金进行电化学测试。采用传统的三电极模式，其中饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，待测镁合金试样为工作电极。通过电化学工作站分别测试合金的极化曲线以及电化学阻抗谱。合金的腐蚀电流密度(I_{corr}，mA/cm^2)可以利用极化曲线来获得，其中 P_i 为电化学腐蚀速率，利用式(3)来计算，以此判断合金的耐蚀性能。

电化学腐蚀速率计算式如下[21-22]：

$$P_i=I_{corr}\times22.85 \tag{3}$$

2 实验结果及讨论

2.1 微观组织

均匀化态 Mg-1Bi 和 Mg-1Bi-0.3Ca 合金金相图如图 2 所示。Mg-1Bi 和 Mg-1Bi-0.3Ca 合金均表现

中国知网 https://www.cnki.net

为等轴晶。

图 3 为均匀化态 Mg-1Bi 和 Mg-1Bi-0.3Ca 合金的 XRD 图。Mg-1Bi 与 Mg-1Bi-0.3Ca 合金中均存在 α-Mg 相和 Mg_3Bi_2 相，Ca 的加入没有形成新的第二相。

图 4 为均匀化态 Mg-1Bi 和 Mg-1Bi-0.3Ca 合金的 SEM 图，图中标注部分的 EDS 结果见表 2。Mg-1Bi 合金中第二相形貌呈颗粒状和短棒状，且均匀分布，结合表 2 可认为其成分均为 Mg_3Bi_2 相。Ca 的添加使第二相的分布发生改变，其短棒状和颗粒状形貌的第二相颗粒小范围聚集。依据表 2，该第二

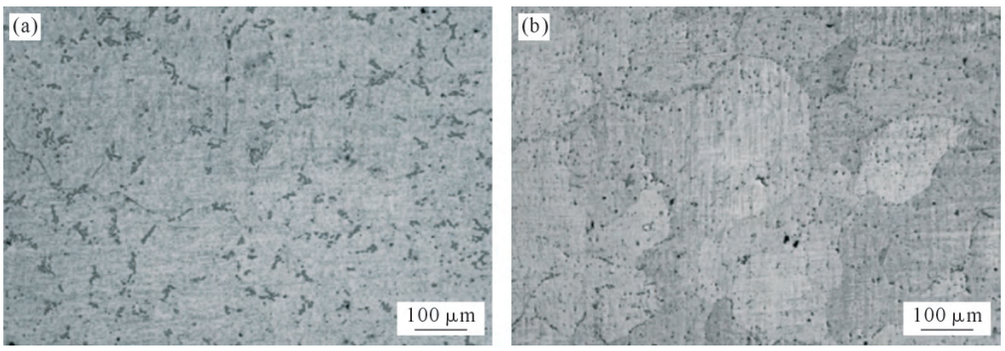


图 2 均匀化态合金金相图：(a) Mg-1Bi-0.3Ca; (b) Mg-1Bi

Fig.2 OM images of homogenized alloys: (a) Mg-1Bi-0.3Ca; (b) Mg-1Bi

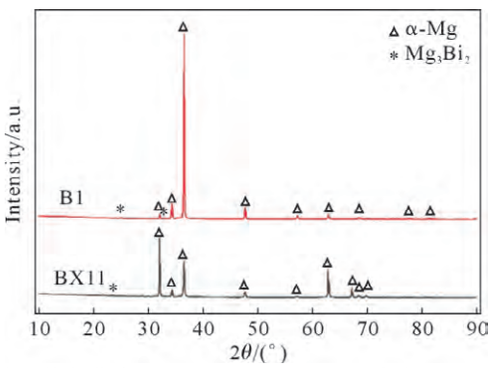


图 3 均匀化态 Mg-1Bi, Mg-1Bi-0.3Ca 合金 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of homogenized Mg-1Bi, Mg-1Bi-0.3Ca alloys

表2 均匀化态Mg–1Bi和Mg–1Bi–0.3Ca合金EDS点扫结果

Tab.2 EDS point analysis of the homogenized Mg–1Bi and Mg–1Bi–0.3Ca alloys

Alloy	Location	Particles	Element		
			Mg	Bi	Ca
Mg-1Bi	A	Mg_3Bi_2	65.62%	34.38%	-
	B	Mg_3Bi_2	90.38%	46.32%	-
Mg-1Bi-0.3Ca	C	Mg_3Bi_2	82.71%	44.95%	0.34%
	D	Mg_3Bi_2	76.93%	37.81%	-
	E	Mg_3Bi_2	77.06%	51.48%	-

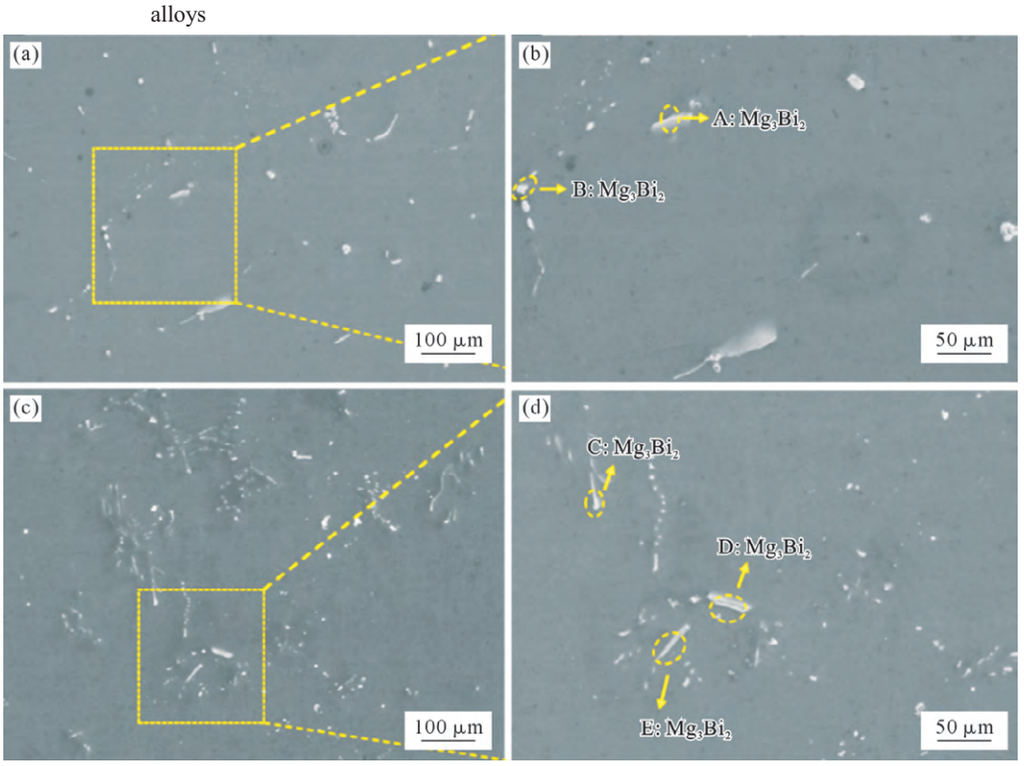


图 4 均匀化态合金 SEM 图：(a) Mg-1Bi-0.3Ca; (b) Mg-1Bi-0.3Ca 局部放大；(c) Mg-1Bi；(d) Mg-1Bi 局部放大图

Fig.4 SEM images of homogenized alloys: (a) Mg-1Bi-0.3Ca; (b) Mg-1Bi-0.3Ca alloy-magnified view of local area; (c) Mg-1Bi; (d) Mg-1Bi alloy-magnified view of local area

中国知网　https://www.cnki.net

相仍为 Mg_3Bi_2 相。

2.2 析氢失重测试

图 5 为均匀化态 Mg-1Bi 以及 Mg-1Bi-0.3Ca 合金恒温条件下，在 3.5%NaCl 水溶液中浸泡 24 h 后的析氢失重腐蚀速率。结果表明，Mg-1Bi 合金的腐蚀速率高于 Mg-1Bi-0.3Ca 合金。Mg-1Bi 的析氢失重腐蚀速率分别为38.25 及 36.96 mm/y, Mg-1Bi-0.3Ca 的析氢失重腐蚀速率分别为6.76 及 9.27 mm/y。Ca 元素的添加大大降低了合金的腐蚀速率。

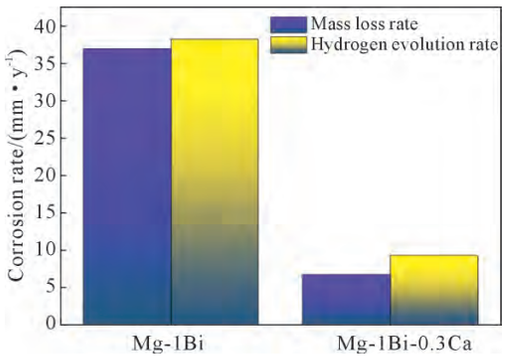


图 5 均匀化态 Mg-1Bi, Mg-1Bi-0.3Ca 合金 24 h 析氢失重腐蚀速率

Fig.5 Hydrogen evolution corrosion rates of homogenized Mg-1Bi and Mg-1Bi-0.3Ca alloys

2.3 电化学测试

均匀化态 Mg-1Bi 及 Mg-1Bi-0.3Ca 合金在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线如图 6 所示。结果发现，相比 Mg-1Bi 合金，添加 Ca 元素的 Mg-1Bi-0.3Ca 合金的腐蚀电位向负电位发生转变。根据合金的极化曲线可以获得如下电化学参数，如表 3 所示，可以看出 Mg-1Bi-0.3Ca 有最小的腐蚀电流为 0.016 mA/cm^2，而 Mg-1Bi 腐蚀电流为 0.064 mA/cm^2，Ca 元素的添加减小了合金的腐蚀电流密度。研究表明，合金的极化曲线由两部分构成，分别为阴极的水还原反应以及阳极 Mg 元素失电子的氧化反应，其中，阴极分支与合金的析氢反应有关，而合金的腐蚀电流越小，合金的耐蚀性能越好[23-24]。

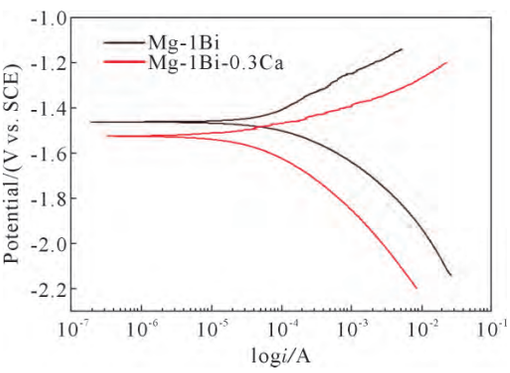


图 6 均匀化态 Mg-1Bi, Mg-1Bi-0.3Ca 合金极化曲线

Fig.6 Polarization curves of homogenized Mg-1Bi and Mg-1Bi-0.3Ca alloys

表3 电化学腐蚀相关参数

Tab.3 Related parameters of the electrochemical corrosion

Alloy	I_{corr}/(mA·cm^{-2})	E_{corr}/V	Corrosion rate, P_i/(mm·y^{-1})
Mg-1Bi	0.064	-1.46	1.462
Mg-1Bi-0.3Ca	0.016	-1.52	0.365

图 7 为均匀化态 Mg-1Bi 及 Mg-1Bi-0.3Ca 合金的 Nyquist 图、相位角图及其 Bode 图。从图 7b 相位角–频率曲线图可以发现两个峰值，表明电化学阻抗谱有两个时间参数，对应于 Nyquist 曲线上的高频区的一个小半圆和低频区一个大的半圆，这说明，Ca 元素的添加并未改变其腐蚀机制，但腐蚀速率不同。在低频下两种合金均出现低频感应弧，这说明在两种合金表面发生了一定程度的点蚀、并伴随着腐蚀产物层的破坏与溶解。对比合金的低频容抗弧半径大小可以发现，容抗弧半径由大到小排列为：Mg-1Bi-0.3Ca＞Mg-1Bi，较大的容抗弧表示腐蚀产物的堆积和表面的粗糙使表面膜电阻较大，使得金属在溶液中

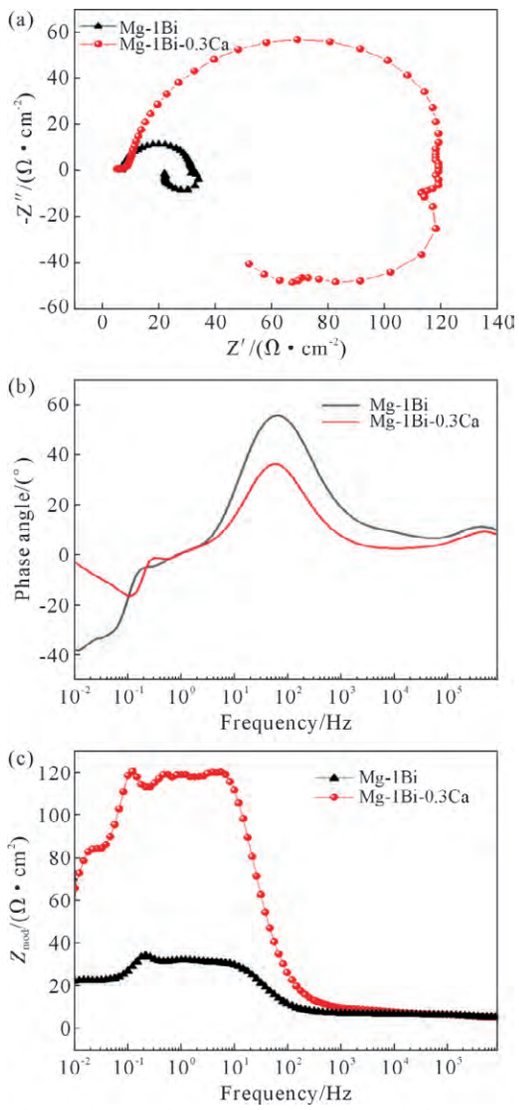


图 7 合金电化学性能：(a) Nyquist 图；(b) 相位角图；(c) Bode 图

Fig.7 Electrochemical properties of alloys: (a) Nyquist plot; (b) phase angle diagram; (c) Bode diagram

中国知网 https://www.cnki.net

的腐蚀速率降低，与 Bode 图中合金的频率阻抗趋势图相对应(图 7c)，即均匀化态 Mg-1Bi-0.3Ca 合金的耐蚀性较好。

3　结论

(1)析氢失重实验和电化学实验表明 0.3%Ca 元素的添加使合金的耐蚀性能提高，两种合金的奈奎斯特图均由 1 个高频容抗弧和 1 个低频感抗弧组成，Mg-1Bi-0.3Ca 有最小的腐蚀速率为 0.365 mm/y。

(2)XRD 和金相图结果表明，0.3%Ca 元素的添加没有改变两种合金第二相种类，Mg-1Bi 及 Mg-1Bi-0.3Ca 的第二相为 Mg_3Bi_2 相，但是 Ca 元素的添加改变了第二相分布。

参考文献：

[1] JIANG P L, BLAWERT C, BOHLEN J, ZHELUDKEVICH M L. Corrosion performance, corrosion fatigue behavior and mechanical integrity of an extruded Mg4Zn0.2Sn alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 59: 107-116.

[2] WANG X J, XU D K, WU R Z, CHEN X B, PENG Q M, JIN L, XIN Y C, ZHANG Z Q, LIU Y, CHEN X H, CHEN G, DENG K K, WANG H Y. What is going on in magnesium alloys?[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2): 245-247.

[3] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302(1): 37-45.

[4] ZHANG S, ZHANG X, ZHAO C, LI J, SONG Y, XIE C, TAO H, ZHANG Y, HE Y, JIANG Y, BIAN Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6 (2): 626-640.

[5] CAI S H, LEI T, LI N F, FENG F F. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(8): 2570-2577.

[6] KE C, SONG M S, ZENG R C, QIU Y, ZHANG Y, ZHANG R F, LIU R L, COLE I, BIRBILIS N, CHEN X B. Interfacial study of the formation mechanism of corrosion resistant strontium phos phate coatings upon Mg-3Al-4.3Ca-0.1Mn[J]. Corrosion Science, 2019, 151: 143-153.

[7] LIU X, SUN J, ZHOU F, YANG Y, CHANG R, QIU K, PU Z, LI L, ZHENG Y. Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application[J]. Materials & Design, 2016, 94: 95-104.

[8] BAKHSHESHI-RAD H R, ABDELLAHI M, HAMZAH E, ISMAIL A F, BAHMANPOUR M. Modelling corrosion rate of biodegradable magnesium-based alloys: The case study of Mg-Zn-RE-*x*Ca(*x*=0, 0.5, 1.5, 3 and 6 wt.%) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 630-642.

[9] ZENG R C, SUN L, ZHENG Y F, CUI H Z, HAN E H. Corrosion and characterisation of dual phase Mg-Li-Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 69-82.

[10] DING Z Y, CUI L Y, ZENG R C, ZHAO Y B, GUAN S K, XU D K, LIN C G. Exfoliation corrosion of extruded Mg-Li-Ca alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1550-1557.

[11] REMENNIK S, BARTSCH I, WILLBOLD E, WITTE F, SHECHTMAN D. New, fast corroding high ductility Mg-Bi-Ca and Mg-Bi-Si alloys, with no clinically observable gas formation in bone implants[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176(20): 1653-1659.

[12] YU H, LIU H, JIANG B, YU W, KANG S M, CHENG W L, PARK S, CHEN D, YIN F X, SHIN K, MU J Y, CUI X W, LI J H. A comprehensive study of dynamic recrystallization behavior of Mg alloy with 3 wt.% Bi addition[J]. Metals, 2021, 11(5): 838.

[13] HUANG Z H, LIU W H B, QI W J, XU J, ZHOU N. Effects of Bi on the microstructure and mechanical property of ZK60 alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3(1): 29-35.

[14] YUAN G Y, SUN Y S, DING W J. Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 308(1-2): 38-44.

[15] 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.

[16] LIU Y H, CHENG W L, ZHANG Y, NIU X F, WANG H X, WANG L F. Microstructure, tensile properties, and corrosion resistance of extruded Mg-1Bi-1Zn alloy: The influence of minor Ca addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152414.

[17] KIM W C, KIM J G, LEE J Y, SEOK H K. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials[J]. Materials Letters, 2008, 62(25): 4146-4148.

[18] BAKHSHESHI RAD H R, IDIRS M H, ABDUL KADIR M R, FARAHANY S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca implant alloys[J]. Materials & Design, 2012, 33: 88-97.

[19] JIANG P L, BLAWERT C, BOHLEN J, ZHELUDKEVICH M L. Corrosion performance, corrosion fatigue behavior and mechanical integrity of an extruded Mg-4Zn-0.2Sn alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 59: 107-116.

[20] XIANG C C, XIAO Z D, DING H L, WANG Z J. Compressive properties and energy absorption characteristics of extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy at various high strain rates[J]. Materials, 2020, 14(1): 87.

[21] TANG W N, PARK S S, YOU B S. Effect of the Zn content on the microstructure and mechanical properties of indirect-extruded Mg-5Sn-*x*Zn alloys[J]. Materials & Design, 2011, 32(6): 3537-3543.

[22] WANG C M, GUO S, ZENG L M, ZHENG D S, XU J C, YANG M N, LIANG T X. Effects of second phases on microstructure, microhardness, and corrosion behavior of Mg-3Sn-(1Ca) alloys[J]. Materials, 2019, 12(16): 2515.

[23] HAN L, ZHANG Y W X, GUO Y Y, WAN Y J, FAN L L, ZHOU M Y, QUAN G F. Electrochemical behaviors and discharge perfor-

中国知网　https://www.cnki.net

mance of Mg-Sn binary alloys as anodes for Mg-air batteries[J]. Materials Research Express, 2021, 8: 126531.

[24] PENG X, XU S H, DING D H, LIAO G L, WU G H, LIU W C, DING W J. Microstructural evolution, mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Mg-5Li-3Al-2Zn alloy with different Sn and Y addition[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 72: 16-22.

中国知网 https://www.cnki.net