

析出相对含 Ca 镁合金腐蚀行为的影响

崔晓明, 于智磊, 张晓婷, 白朴存, 刘 飞, 杜赵新, 曹文涛

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 利用 XRD、SEM、TEM 和 EDS 等方法表征了 Mg-Al-Zn-XCa ($X=0, 1.25, 1.74, 2.53$, 质量分数, %)合金腐蚀前后的组织结构, 并采用失重法、电化学法、扫描探针显微镜 (SPM) 研究了合金腐蚀行为。结果表明: 实验合金主要由 α -Mg、 β -Mg₁₇Al₁₂、Al₂Ca 和 (Mg,Al)₂Ca 组成。随着 Ca 含量的增加, 合金组织中枝晶臂减小, 主要沿晶界分布的 Mg₁₇Al₁₂ 相尺寸、数量逐渐减小, Al₂Ca 由骨骼状连接成网状, (Mg,Al)₂Ca 增多长大。腐蚀测试结果显示: 添加 Ca 后的合金中 $\alpha+\beta$ 共晶相减少, 导致腐蚀通道变窄且比例减小。Ca 元素能够使阳极自腐蚀电位升高, 形成的 Al₂Ca 阴极相抑制了析氢过程。合金中主要析出相 Al₂Ca 与 α -Mg 的电势差小于 β -Mg₁₇Al₁₂ 与 α -Mg 的电势差。

关键词: AZ 系镁合金; Ca; 析出相; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3112-08

镁合金作为轻质结构材料被广泛应用于汽车制造、电子通讯、航空航天等领域^[1-3], 但镁合金较差的耐腐蚀性能又制约了其发展与应用。Mg-Al-Zn (AZ) 系合金是应用较为广泛的商用镁合金。研究发现, AZ 系合金腐蚀性能较差是由于合金中的 β -Mg₁₇Al₁₂ 和 Al₈Mn₅ 阴极相加速了基体腐蚀造成的^[4]。利用合金化作用改变 AZ 系合金组织是提高其耐腐蚀性能的有效措施之一^[5]。微观组织对镁合金腐蚀行为的影响主要表现在合金中第二相对镁合金基体腐蚀的改变上。Feng^[6]等人利用电化学法研究了 Mg-Al-Zn 系合金中作为阴极的不同析出相对加速基体腐蚀速率的影响。Mingo^[7]等人研究发现, Mn, Nd, Ca, Y 和 Sn 微合金化 Mg-9Al 镁合金腐蚀性能提高的原因是加入微量元素改变了 β -Mg₁₇Al₁₂ 与基体之间的电势差。

目前, 有研究^[8-11]报道了 Ca 元素对 AZ 系镁合金腐蚀性能的影响, 但采用微区电化学方法研究 Mg-Al-Zn-Ca 镁合金微观组织与腐蚀行为相关性的报道较少。因此, 本工作在前期实验的基础上, 以 Mg-Al-Zn-Ca 合金为研究对象, 研究添加 Ca 前后铸态合金微观组织变化对合金试样微区耐腐蚀行为的影响, 为研究镁合金微区自腐蚀行为提供理论基础和实验原型。

1 实 验

实验原材料为商用 AZ91D 镁合金及 Mg-20Ca 中间合金。采用真空电磁感应熔炼炉进行合金熔炼, 熔炼时抽真空 (0.08~0.09 MPa) 并通氩气 (99.95%) 进行保护, 合金液加热到 750 °C 保温 20 min, 采用金属型浇注的试样尺寸为 160 mm×20 mm×60 mm, 利用 ICP-OES (OPTIMA 7000) 测试合金实际成分见表 1。

利用 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪进行合金物相分析。对试样粗、精抛后, 选取 4% 的硝酸乙醇腐蚀。使用 FEI Quanta 650 扫描电镜 (SEM) 及其配备的能谱仪 (EDS) 进行微观组织观察及能谱分析。采用 JEM2010 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 及其配置的能谱仪, 进行合金形貌、选区电子衍射 (SAED) 观察及能谱 (EDS) 分析。采用 LSM700 型激光共聚焦显微镜 (LSCM) 观察合金腐蚀形貌。室温下合金浸泡在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率可由公式 $V=(M-M_0)/(A\Delta t)$ 描述, 其中 V 为腐蚀速率 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), M 为试样原始质量 (mg), M_0 为去除产物后试样的质量 (mg), A 为试样表面积 (cm^2), Δt 为浸泡时间 (d)。使用 10 g CrO₃+1 g AgNO₃+100 mL 蒸馏水溶液清洗腐蚀试样后并称重, 每组试样测试 3 次, 取平均值作为结果。采用 Zennium 工作站及其配套软件进行电化学测试及数据拟合, 测试的扫描电位范围为 -2.0~-1.0 V, 扫描速率为 1 mV/s。使用 MuiMode8 型扫描探针显微镜 (SPM) 进行合金微区腐蚀行为测试。采用峰

收稿日期: 2017-10-12

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金 (2015MS0526); 国家自然科学基金 (11362014, 11672140); 内蒙古工业大学科学研究项目 (ZD201709); 内蒙古工业大学大学生创新实验计划项目 (2017047)

作者简介: 崔晓明, 男, 1981 年生, 博士, 讲师, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575790, E-mail: cuixiaoming2010@qq.com

值力(peak-force KPFM) 模式测试合金中主要析出相与基体之间的电势差。

2 结果与分析

2.1 物相分析

实验合金的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出, 随着 Ca 含量的增加, 基体 Mg 衍射峰强度基本不变, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的衍射峰值强度逐渐减弱, Al_2Ca 相衍射峰值强度逐渐增加, 说明 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量减少, Al_2Ca 相数量增加。当合金中 Ca 含量较少时 (AZC1), 实验合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 及 Al_2Ca 组成。继续增加 Ca 含量 (AZC2、AZC3), 衍射图谱中又形成了 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ 峰, 文献[12]报道当 Ca/Al 质量比约为 0.3 时, 合金中形成 Al_2Ca (C15 型) 和 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ (C36 型), 本研究 XRD 测试结果与上述文献报道相符。

2.2 形貌分析

图 2 为不同 Ca 含量镁合金的 SEM 照片。由图 2a 可以看出, 合金呈典型的树枝晶组织, 合金主要由基体 $\alpha\text{-Mg}$ 、岛状 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和不连续网状 $\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶相组成。冷却凝固时, 合金液中的 Mg 首先形核并以树枝晶方式长大, 少量 Al 元素固溶于基体中形成初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体, 多余的 Al 元素被初晶

$\alpha\text{-Mg}$ 推挤到固液界面前沿。当达到共晶温度时, 在固液界面前沿形成 $\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶组织。共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 主要依附于初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 长大, 逐渐长大的共晶组织阻隔了初晶 Mg 基体中合金元素的扩散过程, 相互连接的共晶组织将基体包围形成局部孤立区域。添加 Ca 元素后, 合金中的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相尺寸变小、数量减少, 这是由于 Ca 与 Al 的电负性差值较大, 冷却凝固过程中 Ca 与 Al 将优先结合形成 Al_2Ca , 进一步消耗掉了部分 Al 元素, 抑制了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 形成。进一步观察图 2b~2d 发现, 随着 Ca 含量的增加, 合金中枝晶间距变窄, 主要沿晶界分布的 Al_2Ca 相数量增加且逐渐长大成棒状 (图 2c), 当 Ca 含量为 2.53% 时, Al_2Ca 相相互连接成网状 (图 2d)。此外合金中形成的 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ 共晶组织逐渐长大。

图 3 为 AZ91+1.74%Ca 合金 (AZC3) 元素面扫描照片, 对合金中的 Mg、Al、Ca、Zn、Mn 元素进行了面扫描分析, 颜色越浅的位置说明对应元素含量越高。可以看出, 基体以 Mg 为主, Al、Ca 元素主要分布于晶界处形成颗粒状或棒状相, Zn、Mn 元素在扫描范围内分布较均匀, 其中 Zn 元素主要集中在共晶组织中, Mn 元素有成分偏析与 Al 结合形成少量的 Al-Mn 化合物。

表 1 合金的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (wt%)

Alloy	Nominal				Measuremental			
	Al	Zn	Ca	Mg	Al	Zn	Ca	Mg
AZ91	9	1	-	Bal.	9	1	-	Bal.
AZC1	9	1	1.0		8.25	0.42	1.25	
AZC2	9	1	1.5		8.03	0.67	1.74	
AZC3	9	1	2.0		8.32	0.34	2.53	

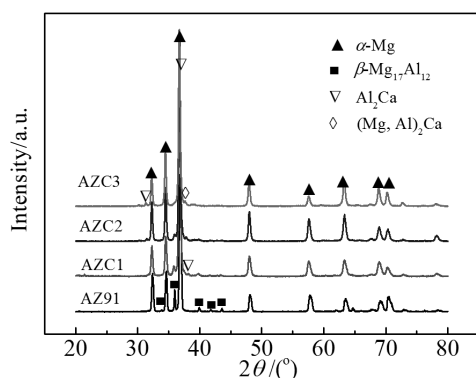


图 1 实验合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the experimental alloys

Al_2Ca 为面心立方结构, 晶格常数 $a=b=c=0.802$ nm。图 4a 为 AZC3 合金中 Al_2Ca 相 TEM 图片。可以看出, 颗粒状的析出相尺寸约 $3\text{ }\mu\text{m}$, 对其进行选区电子衍射 (SAED) 分析确定为 Al_2Ca , 晶带轴为 $[\bar{1}12]$ 。颗粒相 EDS 结果 (见图 4b) 显示, 该化合物主要包含 Mg、Al、Ca 3 种元素, 除去 Mg 元素的影响, Al、Ca 原子比接近于 2:1, 进一步确定其分子式为 Al_2Ca 。

2.3 腐蚀行为分析

图 5a 为加入不同含量 Ca 的合金试样在 3.5%NaCl 水溶液中浸泡 7d 后平均腐蚀速率与时间关系曲线。可以看出, 随着腐蚀时间的延长, 合金平均腐蚀速率整体呈上升趋势。在腐蚀初期 (1~2 d), 合金平均腐蚀速率随时间延长呈减小趋势, 这是由于该阶段合金表面形成的腐蚀产物膜阻碍了 Cl^- 的侵蚀造成的。腐蚀中期

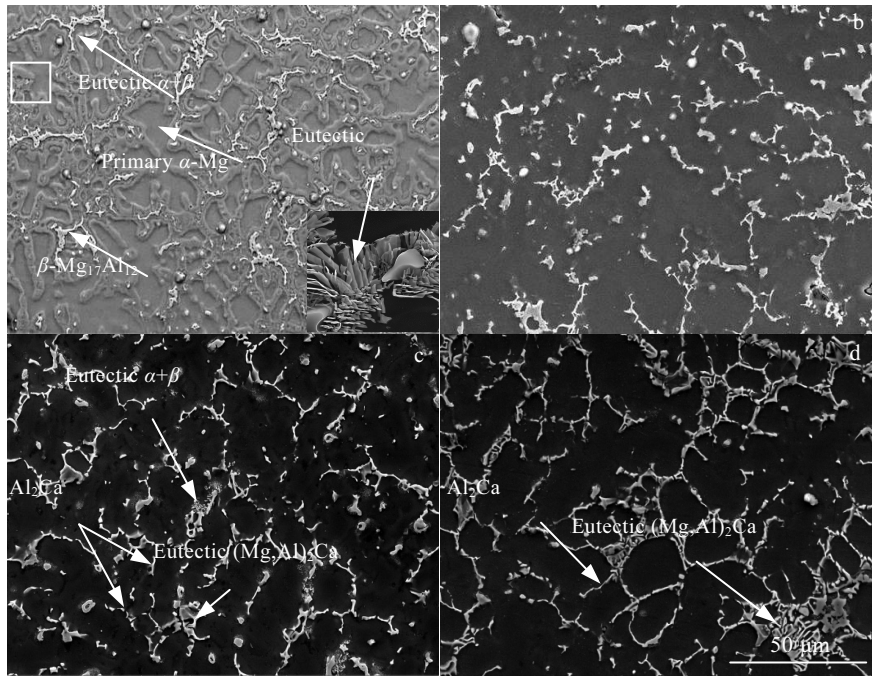


图 2 不同 Ca 含量镁合金的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM images of magnesium alloy with different Ca contents: (a) 0%, (b) 1.25%, (c) 1.74%, and (d) 2.53%

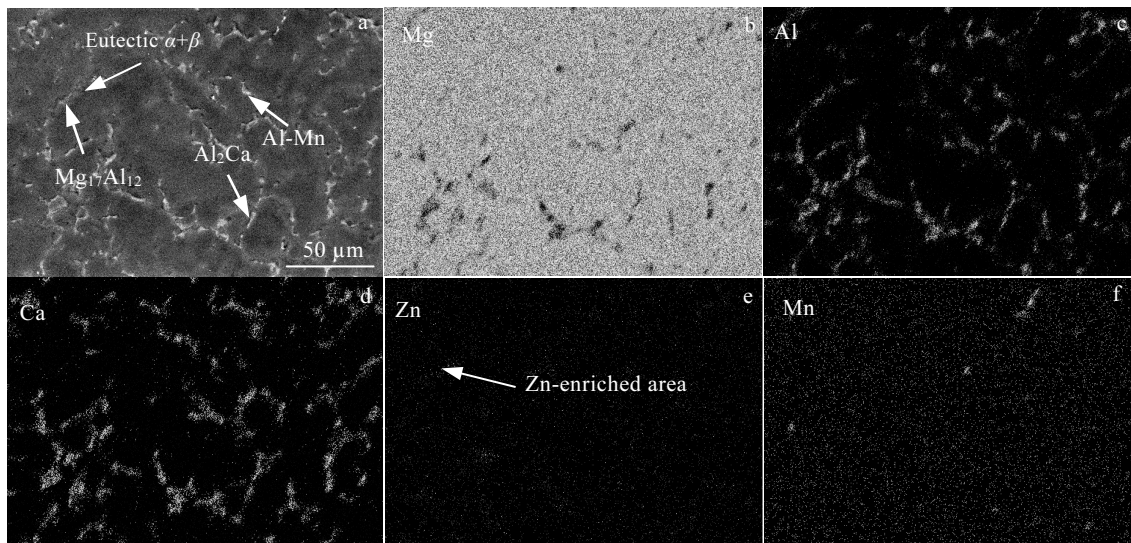


图 3 AZC3 镁合金元素面扫描照片

Fig. 3 SEM image (a) of AZC3 alloy and element distribution of Mg (b), Al (c), Ca (d), Zn (e), and Mn (f)

(3~5 d), 合金平均腐蚀速率变化较平稳, 说明合金表面腐蚀产物膜脱落, 与 Cl^- 侵蚀过程达到动态平衡。到腐蚀后期 (6~7 d), 平均腐蚀速率加剧。图 5b 为平均腐蚀速率与合金成分 (Ca 含量) 之间的关系曲线。可以看出, 添加 Ca 后的实验合金平均腐蚀速率均有所降低, 说明 Ca 能够提高 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。随着 Ca 含量的增加, 合金平均腐蚀速率呈先下降再

升高的趋势, Ca 含量为 1.74% 时, 合金的平均腐蚀速率最低 ($0.2197 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), 为 AZ91 镁合金的 45.5%。

图 6 为实验合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸泡 7 d 并去除腐蚀产物后表面的 SEM 照片。从图 6a 可以看出, AZ91 镁合金表面树枝状初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 腐蚀程度较小, 而晶界处 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 周围的共晶区域腐蚀严重, 此处腐

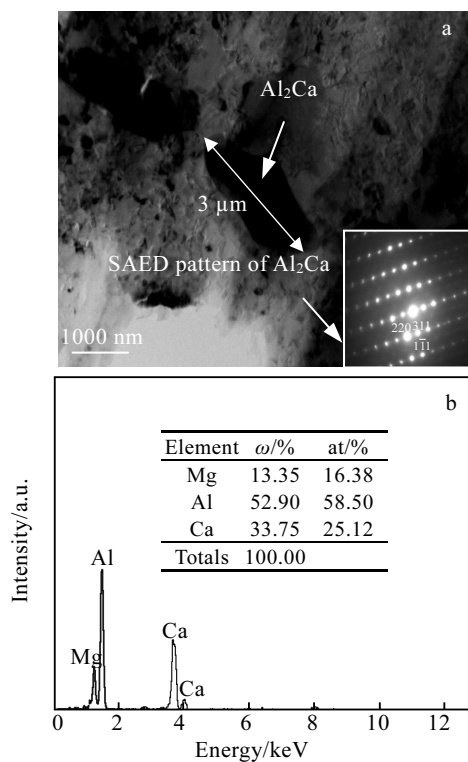
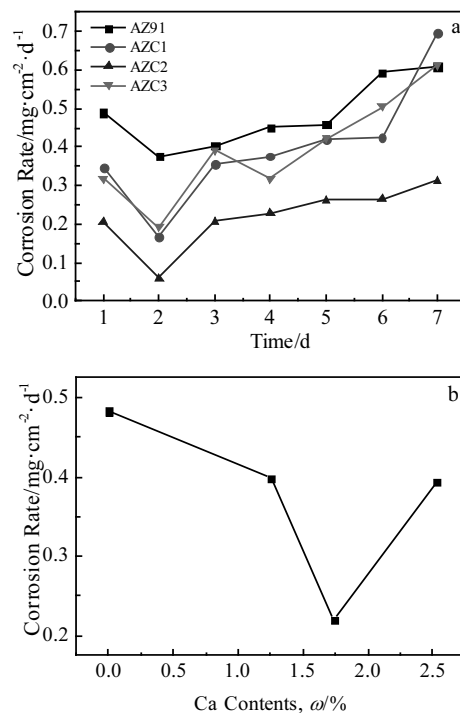
图 4 Al_2Ca 的 TEM 照片及 EDS 结果Fig.4 TEM image (a) and EDS result (b) of Al_2Ca 

图 5 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 7d 后的平均腐蚀速率

Fig.5 Curves of corrosion rate-time (a) and corrosion rate-Ca content (b) of the alloys after immersion in 3.5% NaCl solution for 7 d

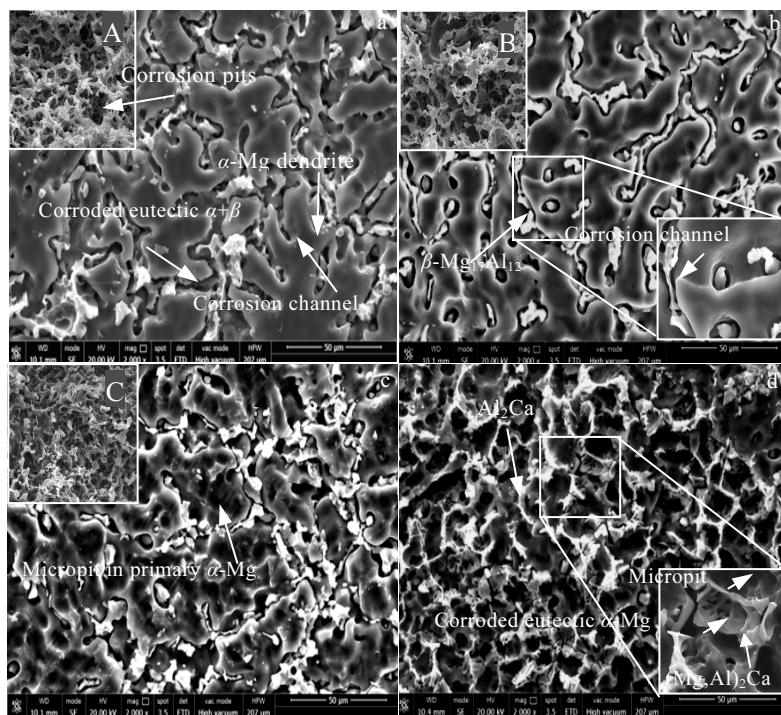


图 6 实验合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸泡 7 d 后 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the experimental alloys after immersion in 3.5% NaCl solution for 7 d: (a) AZ91, (b) AZC1, (c) AZC2, and (d) AZC3

蚀产物脱落后形成的网状腐蚀通道又将加速合金区域腐蚀程度。这反映出与初晶 α -Mg 相比, 共晶 α -Mg 与 β -Mg₁₇Al₁₂ 形成电偶腐蚀的程度较大, 此结果与文献[4]报道一致。由图 6b 可以看出, 添加少量 Ca 元素后的合金中, 初晶 α -Mg 腐蚀程度仍然较小。由于晶界处共晶 α -Mg 含量减少, β -Mg₁₇Al₁₂ 相数量减少, 尺寸减小, 导致网状腐蚀通道所占比例下降且通道宽度变窄, 这能够减轻腐蚀程度。对图 6b 中方框选定区域放大观察发现, β -Mg₁₇Al₁₂ 与其周围 α -Mg 形成的电偶腐蚀仍占主导地位。对图 6c 观察发现, 初晶 α -Mg 表面出现深度较浅的点蚀坑。说明合金中以 Al₂Ca 为主的析出相与 α -Mg 形成电偶对后, 改变了优先腐蚀位置。当 Ca 含量为 2.53% 时 (图 6d), 初晶 α -Mg 的点蚀坑深度及面积增大, 合金腐蚀程度变大。这可能是由于晶界处形成的大量网状 Al₂Ca 相增加了电偶对的数量, 同时降低了初晶 α -Mg 中 Al 元素的含量, 导致初晶 α -Mg 腐蚀程度加剧。此外对图 6d 中方框区域放大观察发现, 在晶界处 (Mg, Al)₂Ca 与其周围共晶 α -Mg 形成的电偶对中, α -Mg 优先腐蚀形成腐蚀通道将加速腐蚀进程。这与文献[13]报道结果一致。对比观察 AZ91、AZC1 和 AZC2 中局部腐蚀较重区域 (A、B、C) 发现, 添加 Ca 元素后合金表面腐蚀坑深度均变浅, 说明添加 Ca 后能够降低合金表面发生点蚀的程度, A、B 区域腐蚀坑形貌中的网状构架成分为 β -Mg₁₇Al₁₂ 相残留, 随着腐蚀进程的

推进, 向合金内部发展的腐蚀通道相互连接后, 使得基体容易剥落, 形成细小的“孔洞”。此外, 暴露出的残留 β -Mg₁₇Al₁₂ 相又增加了腐蚀电偶对的数量, 这也是加剧 AZ91 镁合金腐蚀的原因之一。

图 7 为不同 Ca 含量实验合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 7 d 后表面激光共聚焦照片。可以看出, 添加 Ca 元素后合金表面局部的点蚀区域面积变小, 腐蚀坑深度变浅。AZ91、AZC1、AZC2 和 AZC3 合金表面所测范围的平均腐蚀坑深度分别为 227.26, 218.952, 124.739 和 139.01 μm 。说明 1.74%Ca 含量的合金耐腐蚀性能较好。

图 8 为 AZC3 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 照片及 EDS 结果, 可以看出, 合金表面腐蚀较重并形成腐蚀产物。对图 8a 中方框选定区放大观察发现, 腐蚀产物呈“毛栗”状, 且产物表面存在裂纹。对其进行 EDS 分析可知, 腐蚀产物主要由 O、Mg 和少量的 Al 组成, 分析腐蚀产物附近区域线扫描结果 (图 8b~8f) 发现, 扫描线上距离腐蚀产物区域越近的 O 元素分布越高, Mg、Al 元素分布越低, Zn、Ca 元素分布较均匀。这说明腐蚀产物主要成分为 MgO, Al 对合金表面具有一定保护作用。

图 9 为 AZC3 合金表面腐蚀产物 XRD 图谱。可以看出, 腐蚀产物主要包括 MgO 和 Mg(OH)₂。这与前面腐蚀产物扫描结果一致。

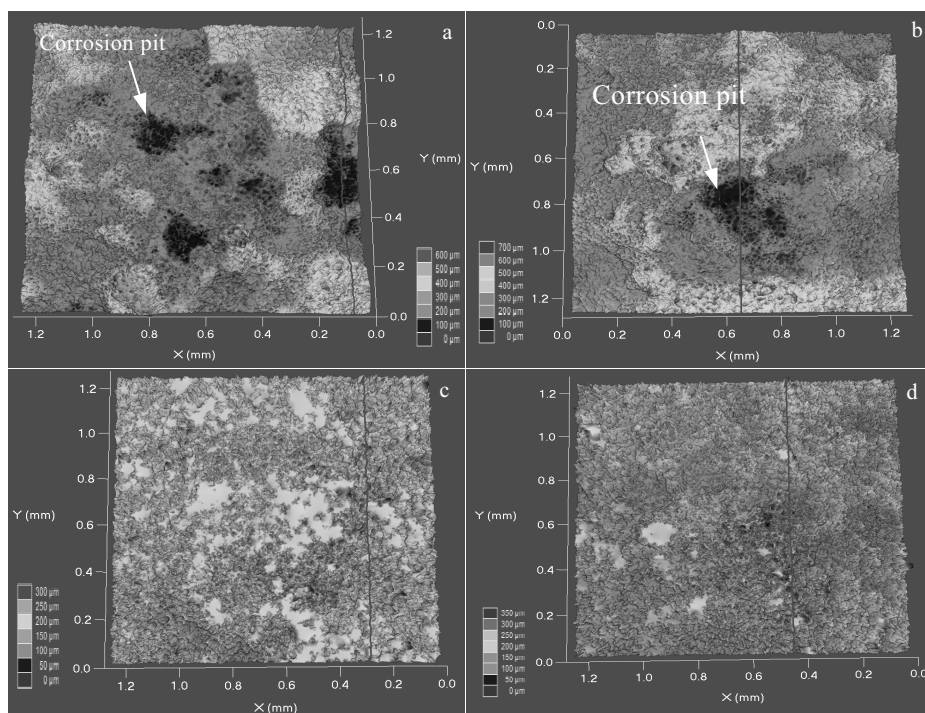


图 7 实验合金腐蚀 7 d 后表面 LSCM 照片

Fig.7 LSCM images of corrosion surfaces of the experimental alloys after immersion of 7 d: (a) AZ91, (b) AZC1, (c) AZC2, and (d) AZC3

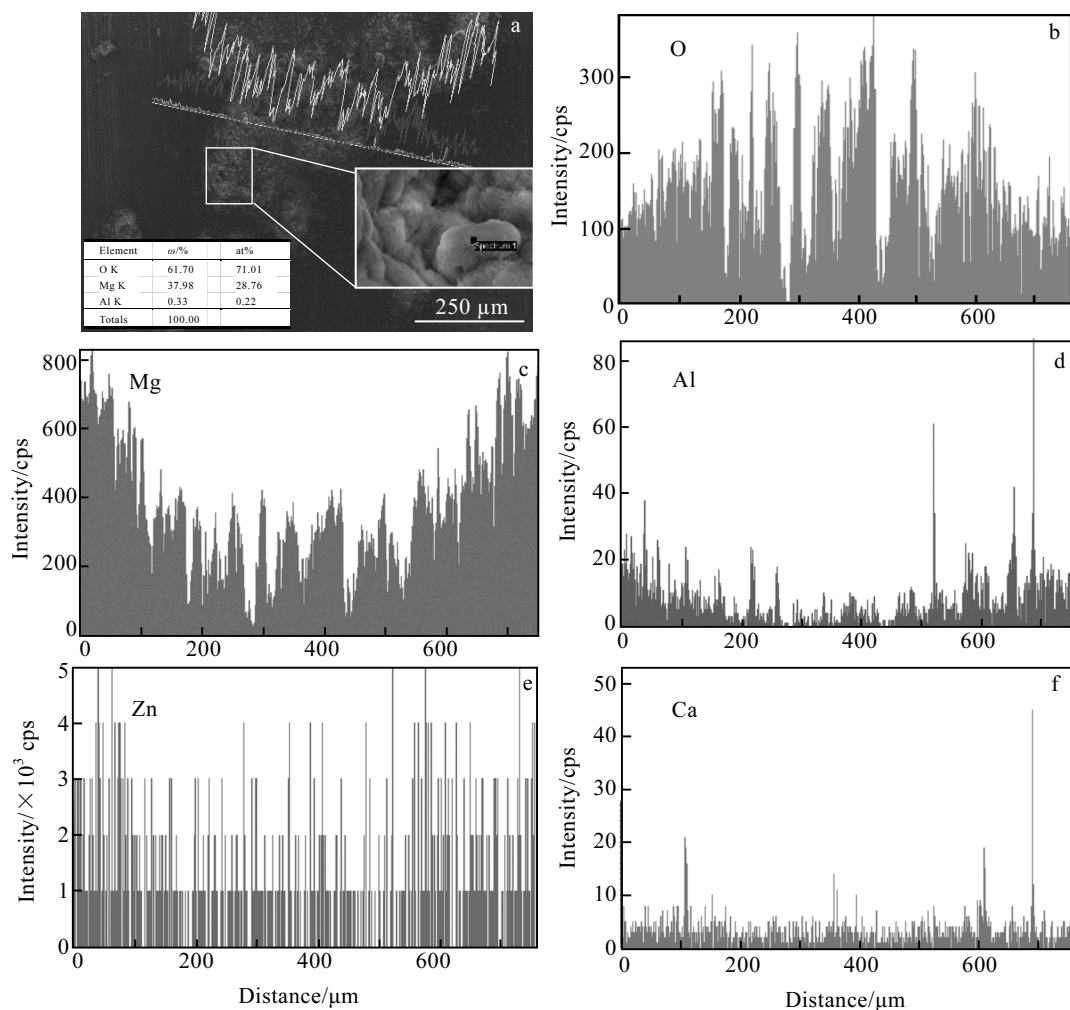


图 8 AZC3 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 照片及 EDS 结果

Fig.8 SEM image (a) of corrosion products of AZC3 alloy after 24 h immersion and element distribution of O (b), Mg (c), Al (d), Zn (e), and Ca (f)

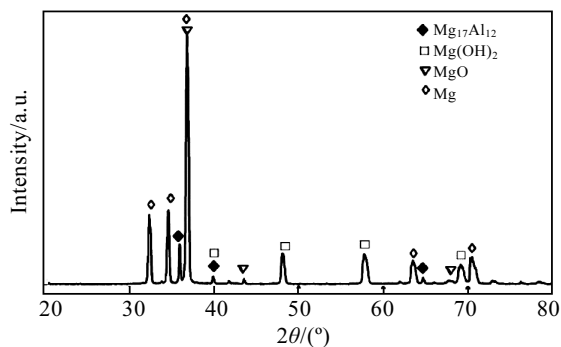


图 9 AZC3 合金表面腐蚀产物 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of corrosion products of AZC3 alloy

2.4 极化曲线分析

图 10 为不同 Ca 含量实验合金在 3.5%NaCl 溶液

中的极化曲线。可以看出,添加 Ca 后的实验合金阳极极化曲线自腐蚀电位正移,阴极极化曲线向低电流密度方向偏移。说明添加 Ca 能够减缓基体镁的溶解过程,同时抑制阴极析氢过程。对极化曲线数据进行拟合得到自腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} ,结果如表 2 所示。可以看出,添加 Ca 元素后,合金自腐蚀电流密度均下降,说明 Ca 能够提高合金的耐腐蚀性能,当 Ca 含量为 1.74%时,合金自腐蚀电位最高 (-1.427 V),自腐蚀电流密度最低 ($5.48 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$),合金腐蚀速率最小。

2.5 主要析出相与基体电势差分析

镁合金的微观结构对其自腐蚀行为有着重要影响,主要体现为镁合金中的析出相与基体之间形成电偶对发生微区电化学腐蚀,腐蚀电势差是发生微电偶腐蚀的驱动力,电势差越大,则两相发生电偶腐蚀倾

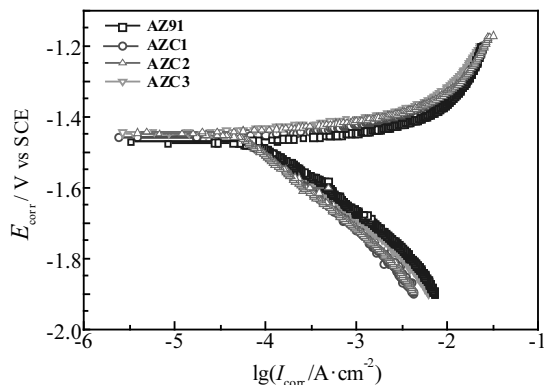


图 10 实验合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.10 Polarization curves of the experimental alloys in 3.5%NaCl solution

表 2 合金的极化曲线参数

Table 2 Polarization curve parameters of alloys

Alloy	$E_{\text{corr}}/\text{V vs SCE}$	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
AZ91	-1.458	1.35
AZC1	-1.468	0.907
AZC2	-1.427	0.548
AZC3	-1.458	0.613

向和程度越大。图 11 为实验合金表面微区电势差结果。图 11a 为 AZ91 镁合金析出相高度图 (3D 图),

可以看出, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 较共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 与初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 位置略高, 同时可以清晰观察到各析出相的分布及形貌。图 11b 为 AZ91 合金表面微区电势图。图中位置颜色越浅电势越高, 颜色越深电势越低。可以看出, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 电势较高, 电偶腐蚀时充当阴极, $\alpha\text{-Mg}$ 电势较低充当阳极。进一步观察发现, 靠近 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势低于初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 。说明 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与其附近的共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 形成微电偶腐蚀的倾向较大。图 11c 为图 11b 中相应颜色直线上的电势曲线。对直线上不同相的电势取平均值, 分析两相电势差发现, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与其附近区域共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (p_4) 约为 360 mV, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 初晶与富 Mn 区域 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (p_3) 约为 230 mV, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (p_2) 约为 180 mV, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与富 Al 区共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (p_1) 约为 130 mV。这表明, AZ91 镁合金中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与其附近共晶 $\alpha\text{-Mg}$ 的腐蚀程度最大, 这与腐蚀后的 SEM 分析结果一致。图 11d、11e 为 AZC2 合金微区电势差结果。可以看出, Al_2Ca 电势较高充当阴极, 基体 $\alpha\text{-Mg}$ 充当阳极, Al_2Ca 与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (约为 155 mV) 小于 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差 (约为 180 mV)。这说明 AZC2 合金主要发生电偶腐蚀的两相电势差降低, 能够提高合金耐腐蚀性能。此外 Al-Mn 与 $\alpha\text{-Mg}$ 的电势差约 380 mV。说明合金中电偶腐蚀优先发生在 Al-Mn 相周围。图 11f、11g 为 AZC3 合金微区电势差结果。可以看出, Al_2Ca 与 $\alpha\text{-Mg}$ 的

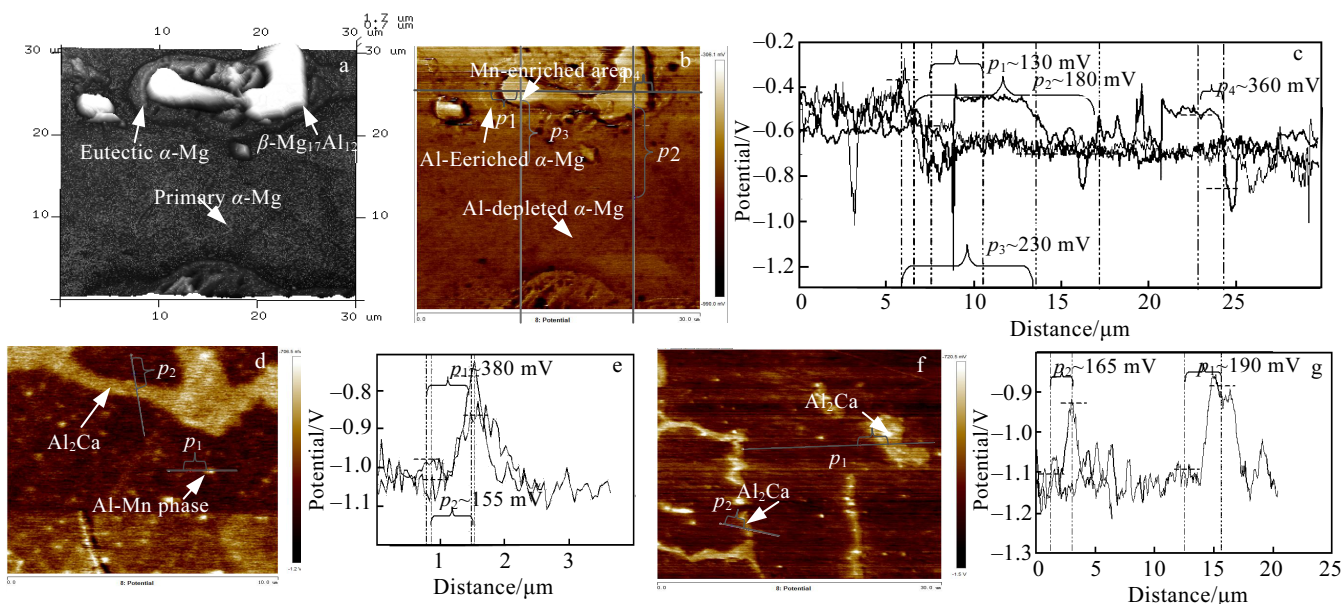


图 11 实验合金表面微区析出相-基体电势差

Fig.11 AFM image (a) of AZ91 alloy and surface potential difference maps and profiles of AZ91 (b, c), AZC2 (d, e) and AZC3 (f, g) alloys

电势差为 165~190 mV。这表明随着 Ca 含量的增加,主要发生电偶腐蚀的两相电势差有所增加,合金耐腐蚀性下降。其原因可能是由于基体中的 Al 元素含量降低造成的。

3 结 论

1) 实验合金物相主要由基体 α -Mg、岛状 β -Mg₁₇Al₁₂ 相、不连续网状 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶相、Al₂Ca 和 (Mg,Al)₂Ca 组成。随着 Ca 含量的增加,共晶组织减少, β -Mg₁₇Al₁₂ 相数量和尺寸减小,Al₂Ca 和 (Mg,Al)₂Ca 相逐渐增多。

2) 添加 Ca 后合金腐蚀坑深度变浅,阳极自腐蚀电位升高,形成的 Al₂Ca 相抑制了阴极析氢过程。随着 Ca 含量的增加,合金中网状腐蚀通道变窄且比例减小,主要发生腐蚀区域由 β -Mg₁₇Al₁₂ 周围共晶 α -Mg 转移到初晶 α -Mg。

3) 合金中主要析出相 Al₂Ca 与 α -Mg 的电势差小于 β -Mg₁₇Al₁₂ 与 α -Mg 的电势差。

参考文献 References

- [1] Polmear I J. *Material Science and Technology*[J], 1994, 10(1): 1
- [2] Cui Xiaoming(崔晓明), Bai Puncun(白朴存), Hou Xiaohu(侯小虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1045
- [3] Cui Xiaoming(崔晓明), Bai Puncun(白朴存), Hou Xiaohu(侯小虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2281
- [4] Krawiec H, Stanek S, Vignal V *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3108
- [5] Zhang Xin(张 新), Zhang Kui(张 奎). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2015, 27(1): 78
- [6] Feng Hui, Liu Shuhong, Du Yong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2330
- [7] Mingo B, Arrabal R, Mohedano M. *Materials & Design*[J], 2017, 130: 48
- [8] Feng Chong, Li Mingzhao, Hou Yang *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2015, 44(1): 41
- [9] Baek Soo-Min, Kim Hyeon Ju, Jeong Hu Young *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 112: 44
- [10] Zhou Wei, Aung Naing Naing, Sun Yangshan. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(2): 403
- [11] Fan Yu, Wu Guohua, Gao Hongtao *et al. Trans of Nonferrous Met Soci of China*[J], 2005, 15(2): 210
- [12] Suzuki A, Saddock N D, Jones J W *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(10): 1005
- [13] Wu Pengpeng, Xu Fangjun, Deng Kunkun *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 127: 280

Effect of the Second Phase on Corrosion Behavior of Magnesium Alloys with Different Ca Contents

Cui Xiaoming, Yu Zhilei, Zhang Xiaoting, Bai Pucun, Liu Fei, Du Zhaoxin, Cao Wentao
(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The microstructures of Mg-Al-Zn-XCa ($X=0$ wt%, 1.25 wt%, 1.74 wt%, 2.53 wt%) alloys before and after corrosion were characterized by XRD, SEM, TEM and EDS. And the corrosion behavior was studied by mass-loss, electrochemical method and SPM. The results show that the phases are mainly composed of α -Mg, β -Mg₁₇Al₁₂, Al₂Ca and (Mg, Al)₂Ca. With increasing Ca content, the size of the dendritic arms decreases, and the scale and number of the Mg₁₇Al₁₂ phase decrease gradually. The shape of the Al₂Ca phase transforms from bonelike to network at the grain boundary, and the (Mg, Al)₂Ca phase increases gradually. The results of corrosion behavior testing indicate that the addition of Ca can reduce the content of $\alpha+\beta$ eutectic, and therefore leads to the narrowed corrosion channel and decreased proportion. The formed Al₂Ca cathode phase inhibits the hydrogen precipitation process, and the adding Ca causes an increase in the anodic corrosion potential. The potential difference between Al₂Ca and α -Mg is lower than that between β -Mg₁₇Al₁₂ and α -Mg.

Key words: Mg-Al-Zn magnesium alloy; Ca; second phases; corrosion behavior

Corresponding author: Bai Pucun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575790, E-mail: pcbai@imut.edu.cn