

Zn 对均匀化态 Mg-3Sn-Ca 镁合金耐腐蚀性能的影响

贾 征, 喻 兵, 付 丽

(沈阳大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

摘 要: 研究了 Zn 元素对均匀化态 Mg-3Sn-Ca 合金耐腐蚀性能的影响。通过 XRD、金相、SEM、失重、析氢、电化学极化曲线和阻抗谱分析了 Mg-3Sn-Ca (TX31) 和 Mg-3Sn-Ca-Zn (TXZ311) 2 种合金的耐蚀性能。结果表明, Mg-3Sn-Ca 合金中主要由 CaMgSn 及 Mg₂Sn 相组成, 加入 Zn 元素后晶粒得到显著细化, 第二相体积分数增加并呈弥散分布, 并有 Mg₂Ca 相析出。而 Zn 的添加可显著提高 Mg-3Sn-Ca 合金的耐蚀性能, 这主要归因于 TXZ311 合金具有更细小的晶粒尺寸以及均匀密集分布的 CaMgSn 相, 使合金在腐蚀过程中形成的钝化膜更加均匀。因此, TXZ311 合金的耐蚀性远高于 TX31 合金。

关键词: Mg-3Sn-Ca 合金; Mg-3Sn-Ca-Zn 合金; 均匀化; CaMgSn 相; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0568-07

镁合金作为目前最轻的金属结构材料, 因具有高强度和比刚度, 在 3C、航空航天、交通等领域都具有广泛的应用^[1]。但较差的耐蚀性严重影响了镁合金的实际应用, 提高镁合金的耐蚀性主要有 2 种途径^[2]: 一种是通过优化合金成分改变晶粒大小、相的种类及分布来改善合金的耐蚀性能; 另一种是通过表面技术, 在镁合金表面覆盖涂层, 降低或者消除镁合金与外界环境的接触, 从而提高其耐蚀性能。通常来说, 涂层的制备较为复杂, 大多数情况下需要通过合金化来提高镁合金的耐蚀性能。

Sn 在镁中具有较高的固溶度且沉淀强化效果显著, 添加少量的 Sn 元素即可在镁及其合金中形成高熔点的 Mg₂Sn 相^[3]。因此, 国内外研究者对 Sn 在镁合金中的作用展开了研究, 如孙扬善等^[4]研究发现, Sn 的加入会使镁中原本粗大的柱状晶向枝晶转变, 晶粒明显细化, 当 Sn 质量分数为 3% 时, 合金的室温及高温强度达到最佳, 但伸长率却在降低, 这主要是由于大量的 Mg₂Sn 第二相分布于晶界处, 促进了裂纹的产生。此外, Sn 元素还能够提高镁及其合金的耐蚀性能, 如 AZ91 中加入 0.5% Sn, 合金的腐蚀速率降低了 18.2%。这极大地促进了合金元素 Sn 在镁中的应用^[5]。近年来, Mg-Sn-Ca 合金因具有良好的耐热性能而受到广泛关注, 这主要由于 Ca 元素在细化晶粒的同时在合金中形成 CaMgSn 和 Mg₂Sn 耐热相, 提高了合金的高温性能^[6-10]。例如, Burik 等^[11]研究了 Mg-3Sn-(0.5-2)Ca 和 Mg-5Sn-(0.5-2)Ca 合金的铸态组

织及力学性能, 结果表明 2 种合金均存在 CaMgSn 和 Mg₂Ca 相, CaMgSn 相的数量随 Ca 含量的增加而增加, 第二相数量的增加使合金的塑性变形能力和弹性模量增加。Kim 等^[12]在研究挤压速度对 Mg-3Sn-2Ca 和 Mg-5Sn-2Ca 合金的影响时发现, 2 种合金的第二相均由 CaMgSn 和 Mg₂Ca 相组成, 当挤压速度从 2.3 mm/s 增大到 14 mm/s 时, 晶粒尺寸增大导致力学性能降低。随后, 研究者们对 Mg-Sn-Ca 合金的耐蚀性也进行了诸多研究, 如 Leil 等人^[13]研究了挤压态 Mg-Sn-Ca 合金微观结构以及耐蚀性能, 结果表明挤压后晶粒尺寸的减小使合金的耐蚀性得到显著提高。随后 Zhao 等^[14]又研究了 Mg-Sn-Ca 合金微观结构、力学及耐蚀性能的影响, 发现在 Mg-1Sn-0.5Ca 合金中将 Ca 含量增加到 1.5% 或将 Sn 含量增加到 2% 后, 合金强度均增加但耐蚀性降低。因此需考虑增加合金元素以提高 Mg-3Sn-Ca 合金耐蚀性能。

Zn 作为合金元素之一, 能够显著细化晶粒并提高合金耐蚀性。如 Ha 等^[15]人研究了不同 Zn 含量对 Mg-5Sn 合金耐蚀性能的影响, 结果表明 Zn 元素的添加提高了合金的耐蚀性, 其中 Mg-5Sn-2Zn 合金的腐蚀速率最低, 进一步添加 Zn 则会提高合金的腐蚀速率。但关于 Zn 元素对 Mg-3Sn-Ca 合金耐蚀性能影响的报道却较少。基于此, 本实验通过失重浸泡试验、析氢试验和电化学测试研究比较了均匀化态 Mg-3Sn-Ca(TX31) 和 Mg-3Sn-Ca-Zn(TXZ311) 2 种合金的微观组织及耐蚀

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 辽宁省教育厅重点资助项目 (LJKZ1171); 中国博士后基金 (2020M680978); 辽宁省博士启动基金 (2020-BS-260)

作者简介: 贾 征, 男, 1982 年生, 博士, 教授, 沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044, E-mail: jz140@163.com, jz140@syu.edu.cn

性能,旨在通过添加 Zn 元素来提高 Mg-3Sn-Ca 合金的耐蚀性能。

1 实 验

实验采用工业纯 Mg (99.9%), 纯 Sn (99.9%), 纯 Zn (99.9%), Mg-25%Ca 中间合金, 分别制备了 3 kg 的 Mg-3Sn-Ca 及 Mg-3Sn-Ca-Zn 2 种合金。过程如下: 首先将纯镁放入预热好的坩埚中, 随后将坩埚加热到 750 °C, 待镁块完全熔化后, 降温至 710 °C, 扒渣后依次加入 Mg-25%Ca 合金、Sn 块、Zn 块, 搅拌 2~3 min, 静置 20 min 后在混合气体 (CO₂:SF₆=2:1) 的保护下浇注到直径 65 mm、高 240 mm 的钢制模具中。冷却至室温后对铸锭进行均匀化处理 (400 °C ×24 h)。合金样品化学成分检测结果如表 1 所示。

首先去除含有缩孔缺陷铸锭头部(约 80 mm), 随后利用线切割进行取样分析, 取样位置均为铸锭的中心部位, 如图 1 所示。采用岛津 700 型 X 射线衍射分析仪 (XRD)分析物相; 采用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察相形貌, 同时用附带的能谱仪(EDS)检测物相元素组成。

浸泡试验过程如下: 将 10 mm×10 mm×10 mm 的样品浸于质量分数为 3.5%NaCl 水溶液中 24 h, 同时对析出的氢气使用滴定管进行收集, 每 2 h 记录一次。为保持溶液浓度稳定, NaCl 溶液每 12 h 更换一次, 腐蚀结束后将样品取出放入配置好的铬酸盐中利用超声波

表 1 镁合金实际化学成分

Table 1 Actual chemical composition of the magnesium alloy (wt%)

Alloy	Sn	Ca	Zn	Mg
Mg-3Sn-Ca	3.14	1.02	0	Bal.
Mg-3Sn-Ca-Zn	3.12	1.03	1.09	Bal.

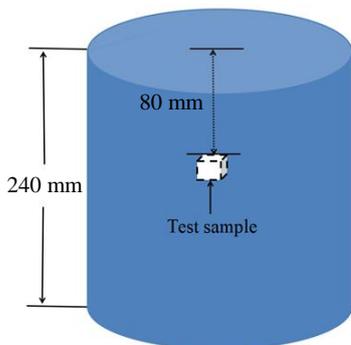


图 1 合金取样位置

Fig.1 Sampling position of alloy

清洗 10 min。

采用公式(1)计算失重腐蚀速率:

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

公式(2)计算析氢速率:

$$P_h = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta V M}{At\rho} \tag{2}$$

式中: P_w -失重腐蚀速率, mm·a⁻¹; Δg -合金腐蚀前后质量损失, g; ΔV -腐蚀过程中氢气总析出量, mL; M -氢气产生速率与合金质量损失速率之间的关系, 其值为 0.001 083, g·mL⁻¹; A -浸泡试样总表面积, cm²; t -浸泡时间, h; ρ -失重测量试样密度, g·cm⁻³。

采用 CHI660E 型电化学工作站对合金的极化曲线和阻抗进行测试, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 工作电极为样品。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 2 为 TX31 和 TXZ311 2 种合金的 XRD 图谱。由图 2 可知 TX31 合金由 α -Mg 和 CaMgSn 2 种相组成, TXZ311 合金由 α -Mg、CaMgSn、Mg₂Ca 3 种相组成。在 TXZ311 合金中, Zn 元素并未与其他元素形成新相, 而是固溶于镁基体并均匀地分布于该合金中, Zn 元素的加入还促使了 Mg₂Ca 相的析出。此外, 2 种合金第二相基本以 CaMgSn 相存在, 这主要与 Sn/Ca 质量比有关, 当 TX31 合金中 Sn/Ca 质量比接近 3 时, 合金中主要存在 CaMgSn 相^[16]。

图 3 为 2 种合金均匀化态金相显微组织及相分布。TX31 合金的平均晶粒尺寸为 726 μ m, 合金中存在大量的块状和细针状 CaMgSn 相, 添加 1%Zn 元素后, 晶粒明显细化, 原先粗大的枝晶向等轴晶转变, 晶粒平均尺寸为 364 μ m, 依然存在大量的 CaMgSn 相且形状未发生

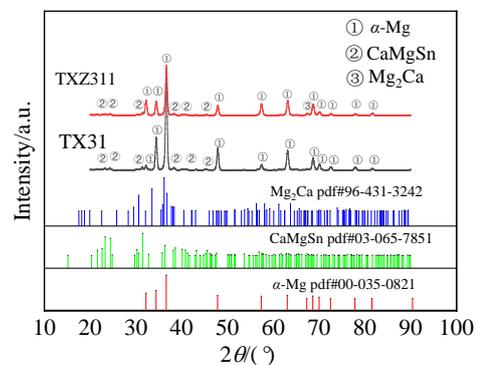


图 2 均匀态合金 TX31 和 TXZ311 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of homogeneous TX31 and TXZ311 alloy

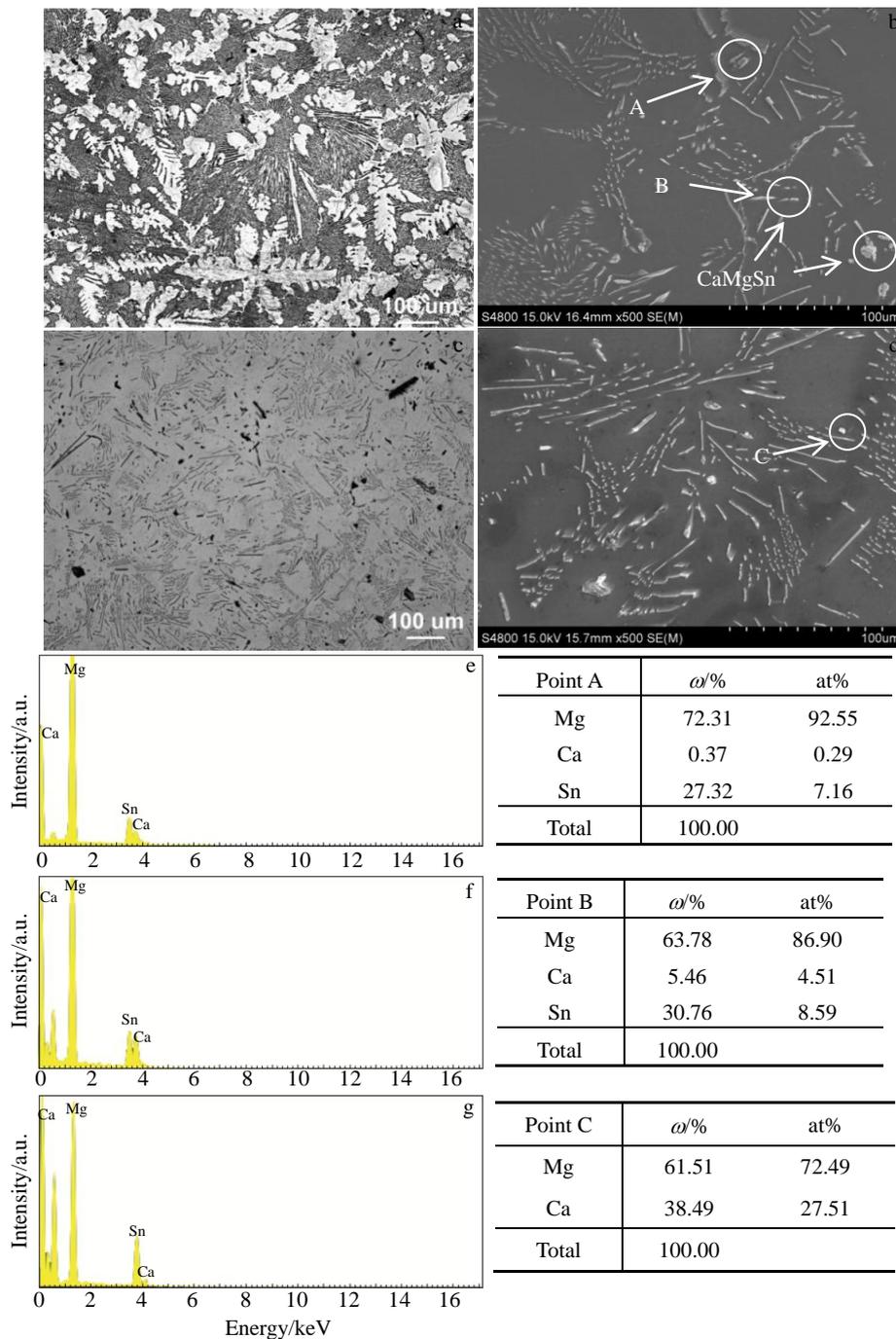


图 3 均匀态合金 TX31 和 TXZ311 金相组织及 SEM-EDS 分析

Fig.3 Microstructure and SEM-EDS analysis of TX31 and TXZ311 homogeneous alloys: (a, b) TX31 alloy, (c, d) TXZ311 alloy; EDS analysis of point A in Fig.3b (e), point B in Fig.3b (f), and point C in Fig.3d (g)

改变, 但有少量 Mg_2Ca 相析出, 如图 3a, 3c 所示。TX31 和 TXZ311 合金的 SEM 组织形貌如图 3b, 3d 所示, 黑色部分为 α -Mg 基体, 白色部分为第二相。对图 3 中 A、B 及 C 进行 EDS 能谱分析, 对应分析结果如图 3e, 3f, 3g 所示, 发现有少量片状 Mg_2Sn 相形成, 如 A 点; $CaMgSn$ 相以长条状和块状形式存在, 如 B 点。在加入 1%Zn 后, $CaMgSn$ 相的分布更加均匀, 原先块状的

$CaMgSn$ 相发生了破碎, 形成了细小的杆状, 并伴随有亮白色颗粒状 Mg_2Ca 相析出, 如 C 点。

2.2 耐腐蚀性能

图 4 为 2 种合金浸泡 24 h 后的宏观照片和 SEM 图片。对比图 4a 和 4b 发现, TX31 合金表面腐蚀较为严重, 可明显观察到腐蚀产物剥落后的腐蚀坑, 这主要是由于 α -Mg 受到腐蚀溶解, 而含有第二相的组织后发生

腐蚀造成的。相对于 TX31 合金, TXZ311 合金表面腐蚀程度较小, 没有明显的腐蚀凹坑, 其表面还可观察到少许金属光泽。从图 4c 和 4d 的 SEM 照片可以看出, 点蚀凹坑(A 点)比 TXZ311 合金的点蚀坑(B 点)更深。表明 TX31 合金腐蚀较为严重, TXZ311 合金腐蚀较浅, 分析认为这是由于 Zn 的添加使得 TXZ311 合金表面形成的腐蚀产物膜更加致密, 有效地保护了基体。

TX31 和 TXZ311 2 种合金浸泡 24 h 的氢气体积和平均腐蚀速率变化如图 5 所示。图 5a 显示析出氢气和浸泡时间呈线性关系, 表明每个时间段所产生的氢气体积几乎相等, TX31 合金析出的氢气体积远高于 TXZ311 合金, 表明其耐蚀性相对较差。从理论上来说, 镁溶解的析氢速率应与失重速率相等^[17], 但从图中发现 2 种合金失重腐蚀速率均略高于析氢腐蚀速率, 这是因为在析氢腐蚀过程中有少量氢气逸出, 不影响试验结果。从浸泡试验可以得出 TXZ311 合金耐蚀性较好, 即加入 1%Zn 元素可以降低 TX31 合金的腐蚀速率。

图 6 为 TX31 和 TXZ311 合金的极化曲线和 Nyquist 图。一般来说, 阴极极化曲线表示水还原的析氢反应, 而阳极极化曲线表示镁基体的溶解。对极化曲线进行拟合得到的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})如表 2 所示。2 种合金在腐蚀电位上相差不大, 在腐蚀电流密度上, TX31 合金略高于 TXZ311 合金, 表明 TXZ311 合金

的耐蚀性优于 TX31 合金。极化曲线与浸泡试验结果相一致。通常来说, 极化曲线反映的是腐蚀热力学倾向, 阻抗图谱(EIS)反映的是腐蚀动力学倾向, 通常以 EIS 来反映材料实际的耐腐蚀性能, 极化曲线作为补充^[18]。因此, 为进一步研究 2 种合金的腐蚀机理, 2 种合金的阻抗谱以 Nyquist 曲线图表示, 如图 6b 所示。TX31 和 TXZ311 2 种合金的 Nyquist 曲线均存在 1 个高频容抗弧和 1 个低频感抗弧, 表明 Zn 的添加并未改变腐蚀机理。其中 TXZ311 合金在任何频率下的容抗弧都最大, 表明其表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻最高, 动态腐蚀过程中氧化产物膜具有较好的稳定性, 在一定程度上能够阻碍 α -Mg 基体的腐蚀, 表明其耐蚀性最好^[19]。对 TX31 和 TXZ311 合金阻抗谱进行等效电路拟合(如图 6c 所示), 具体参数见表 3。其中, R_s 为溶液电阻, R_t 为腐蚀产物膜电阻, R_L 与 L 串联表示合金表面发生了点蚀区, 常相位角元件 CPE_{dl} 与电阻 R_{ct} 并联用来拟合等效电路中的高频容抗弧。从图 6b 中可看出, 等效电路的模拟结果与实验结果吻合较好。 R_L 作为电荷转移电阻, 该值越大表示电化学速率越小, 腐蚀速率越慢。 R_t 为腐蚀产物膜电阻, 其值越大则腐蚀膜层越耐蚀。在表 3 中, $R_L(TXZ311) > R_L(TX31)$, $R_t(TXZ311) > R_t(TX31)$ 。因此可得出, TX31 和 TXZ311 2 种合金在腐蚀过程中表面均产生点蚀, 但 TXZ311 合金的产物膜破坏速率及点蚀

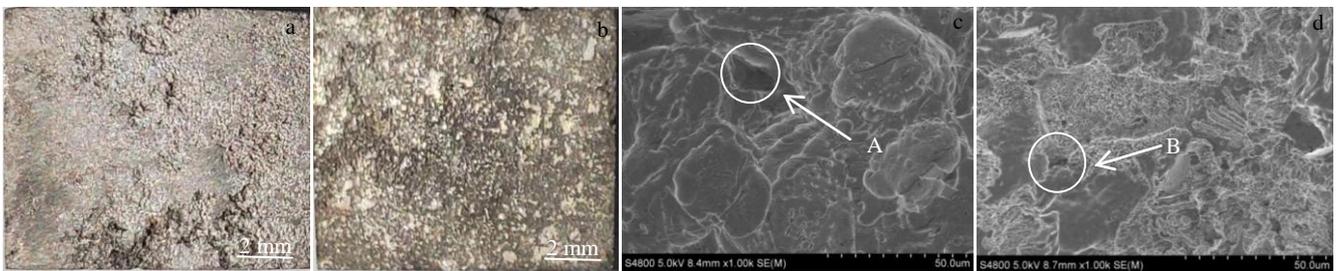


图 4 均匀化态 TX31 和 TXZ311 合金的宏观图片和 SEM 照片

Fig.4 Macroscopic and SEM images of homogenized TX31 (a, c) and TXZ311 (b, d) alloys

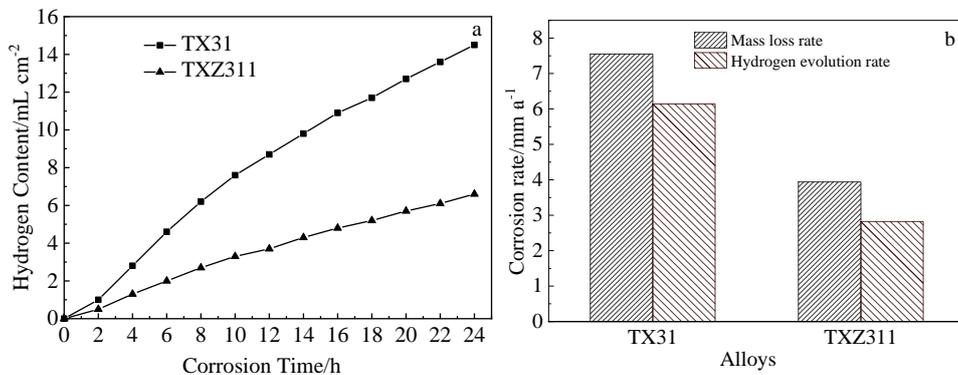


图 5 均匀化态 TX31 和 TXZ311 合金腐蚀情况

Fig.5 Corrosion of homogenized TX31 and TXZ311 alloys immersed for 24 h: (a) hydrogen content and (b) corrosion rate

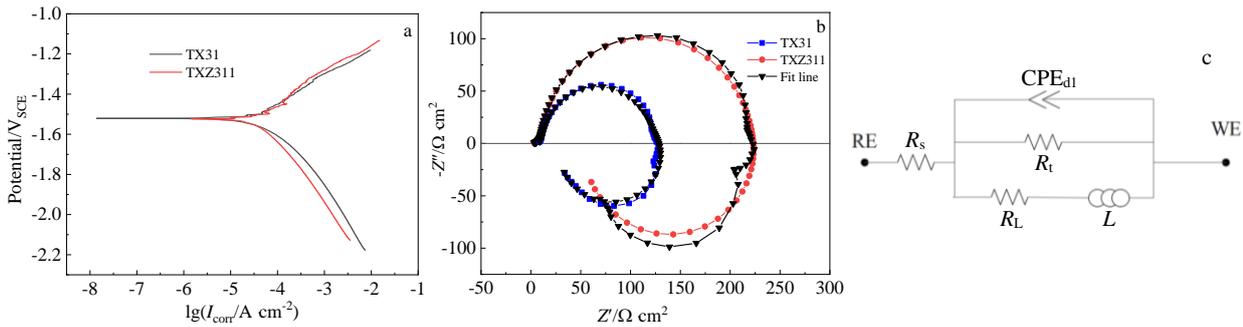


图 6 均匀化态 TX31 和 TXZ311 合金极化曲线和 Nyquist 图及其拟合电路

Fig.6 Polarization curves (a) and Nyquist diagram (b) and fitting circuit (c) of homogenized TX31 and TXZ311 alloys

表 2 均匀化态 TX31 和 TXZ311 合金在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of homogenized TX31 and TXZ311 alloys in 3.5% NaCl solution

Alloy	E_{corr}/V	$I_{corr}/\times 10^{-5} A \text{ cm}^{-2}$
TX31	-1.523	6.693
TXZ311	-1.521	3.80

表 3 TX31 和 TXZ311 合金等效电路拟合结果

Table 3 Equivalent circuit fitting results of TX31 and TXZ311 alloys

Alloy	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE		$R_t/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_L/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$L/H \text{ cm}^2$
		Y_1	n_1			
TX31	9.077	0.70	0.91	121.4	17.5	1.713
TXZ311	5.129	69.54	0.82	232.8	62.76	793.8

扩展均小于 TX31 合金。该结果与上述结论一致，即 TXZ311 合金耐蚀性优于 TX31 合金。

综上，失重和析氢试验表明 TXZ311 合金的腐蚀速率低于 TX31 合金。从塔菲尔极化曲线可以看出，TX31 合金的阴极曲线并没有明显的钝化区，表明合金发生点蚀后，腐蚀坑不断的形成，导致合金耐蚀性较差。而在 TXZ311 合金中，自腐蚀电位变化不大，但自腐蚀电流密度降低，合金的阴极曲线上还可以观察到明显的钝化区，表明 TXZ311 合金的腐蚀倾向降低，表面形成的腐蚀膜更加稳定，降低了腐蚀坑的形成，如图 4 所示。

镁合金的耐蚀性是由晶粒大小、组织均匀性及缺陷密度等因素共同作用的结果^[20]。有研究表明，较小的晶粒尺寸能够提高镁合金的耐蚀性，合金中的第二相对镁合金的腐蚀行为也起着至关重要的作用^[2, 21]。当镁合金浸入 3.5% NaCl 溶液中时，第二相通常作为微阴极，与镁基质之间会发生电偶腐蚀，导致第二相周围的镁基体被迅速腐蚀^[22]。若第二相的体积分数较高且分布更加均匀，则在镁基体上形成更加密集、更加紧凑的腐蚀膜层，该腐蚀膜层将作为屏障阻碍腐蚀的进行。反之则腐蚀膜

层松散，加速合金的腐蚀。

而本研究中 Zn 元素的添加显著提高 TX31 合金的耐蚀性，其机理如图 7 所示。首先 Zn 元素的添加显著细化了 TX31 合金晶粒尺寸，抑制了阴极的析氢反应，从而阻碍阳极的溶解。此外，相对于局部腐蚀较为严重的 TX31 合金（如图 4a 所示），TXZ311 合金具有分布更加密集的 CaMgSn 相。因此，腐蚀过程中形成的钝化膜也更加均匀，无缺陷的覆盖于合金表面，降低了腐蚀速

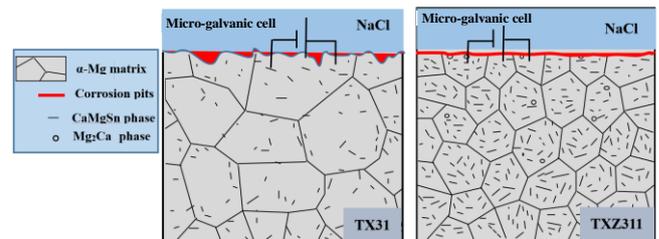


图 7 均匀态 TX31 和 TXZ311 合金腐蚀机理示意图

Fig.7 Corrosion mechanism of homogenized TX31 and TXZ311 alloys

率(如图 4b 所示)。此外,析出的少量 Mg_2Ca 相有益于提高 TXZ311 合金的耐蚀性^[23-25]。因此,在均匀分布的 CaMgSn 相和少量 Mg_2Ca 相的共同作用下 TXZ311 合金的耐蚀性得到提高。

3 结 论

1) Zn 元素的添加细化了均匀化态 TX31 合金的晶粒尺寸,并使 TXZ311 合金具有分布更加均匀的 CaMgSn 相,并有 Mg_2Ca 相析出,但 Zn 元素并未与其它合金元素形成第二相,而是均匀分布在 α -Mg 基体中。

2) Zn 元素的添加可以有效降低 TX31 合金的腐蚀速率,这主要可以归因于合金晶粒的细化以及分布更加均匀的 CaMgSn 第二相。

3) EIS 结果表明, TX31 和 TXZ311 两者合金的 Nyquist 曲线由 1 个高频区的容抗弧和 1 个低频区的感抗弧组成,表明两者腐蚀机理相同,但从 Nyquist 曲线直径可得出 TXZ311 耐蚀性优于 TX31 合金。

参考文献 References

- [1] Ren Hongwei(任宏伟), Ning Jiangli(宁江利), Xu Bo(徐 博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2577
- [2] Jiang Pingli, Carsten Blawert, Jan Bohlen *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 59: 107
- [3] Pan Hucheng, Qin Gaowu, Xu Ming *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 83: 736
- [4] Sun Yangsan(孙扬善), Weng Kunzhong(翁坤忠), Yuan Guangyin(袁广银). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 9(1): 55
- [5] Arun Bobby, Srinivasan A, Pillai U T S *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 88: 871
- [6] Kavyani M, Ebrahimi G R, Ezatpour H R *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(6): 1640
- [7] Chang L L, Tang H, Guo J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 703: 552
- [8] Rashed H M M A, Mesbah M B. *Materials Research Express*[J], 2021, 8(7): 1
- [9] Zhang Yang, Chen Xiaoyang, Lu Yalin *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(11): 2190
- [10] Chai Yanfu, He Chao, Jiang Bin *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 37: 26
- [11] Bur kov á Vilma, Bur k Jiří, Jir áskov á Y *et al.* *Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Application*[C]. Hoboken: Wiley-VCH, 2007: 37
- [12] Kim Junghan, Choi Jeongwon, Kim Yongho *et al.* *International Journal of Thermophysics*[J], 2015, 36(10-11): 2666
- [13] Leil Abu T, Hort N, Dietze W *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(1): 40
- [14] Zhao Chaoyong, Pan Fusheng, Pan Hucheng. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1574
- [15] Ha Heonyoung, Kang Junyun, Yim Changdong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 89: 275
- [16] Wang Chunming, Guo Shuai, Zeng Luming *et al.* *Materials*[J], 2019, 12(16): 2515
- [17] Gong Changwei, He Xinze, Yan Xue. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2021, 152: 1
- [18] Kwon Jaeho, Baek Soomin, Jung Hoseok *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109 425
- [19] Yin Siqi, Duan Wenchao, Liu Wenhong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 166: 108 419
- [20] Hu Tong, Xiao Wenlong, Wang Fang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1494
- [21] Jiang Pingli, Carsten Blawert, Nico Scharnagl *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108 863
- [22] Baek Soomin, Kang Jeongsu, Kim Jongchan *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 141: 203
- [23] Zeng Rongchang, Qi Weichen, Cui Hongzhi *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 96: 23
- [24] Lin P C, Lin K F, Chiu C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 427: 127 811
- [25] Jaber Asadi, Bahman Korojy, Hosseini S Alireza *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2021, 28: 102 715

Effect of Zn on Corrosion Properties of Homogenized Mg-3Sn-Ca Magnesium Alloy

Jia Zheng, Yu Bing, Fu Li

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

Abstract: Effect of Zn on corrosion properties of homogenized Mg-3Sn-Ca alloy was investigated. The corrosion resistance of TX31 and TXZ311 alloys was analyzed by XRD, metallography, SEM, mass loss, hydrogen evolution, electrochemical polarization curve and impedance spectrum.

The results indicates that the Mg-3Sn-Ca alloy is mainly composed of CaMgSn and Mg₂Sn phases. After the addition of Zn, the grains are significantly refined, and the volume fraction of the second phase with disperse distribution increases. The Mg₂Ca phase precipitates as well. The addition of Zn can significantly improve the corrosion resistance of Mg-3Sn-Ca alloy, which is mainly due to the smaller grain size, uniformly and densely distributed CaMgSn phase of TXZ311 alloy. Therefore, the passive film formed in the corrosion process is more uniform. The corrosion resistance of TXZ311 alloy is much higher than that of TX31 alloy.

Key words: Mg-3Sn-Ca alloy; Mg-3Sn-Ca-Zn alloy; homogenization; CaMgSn phase; corrosion properties

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