

https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240673

晶粒结构对变形 Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge 合金力学性能及腐蚀行为的影响

巩珊珊¹, 程伟丽^{1,2}, 张全福², 宋 蕾², 曹继栓², 余 晖³

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(2. 孝义市东义镁业有限公司, 山西 孝义 032308)

(3. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300132)

摘要: 通过轧制和挤压工艺制备了具有不同晶粒结构的 Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge 合金, 包括均质结构的 E-T2 合金和异质结构的 R-T2 合金, 探讨了晶粒结构对变形合金力学性能及腐蚀行为的影响。结果表明, E-T2 合金展现出均质等轴晶组织, 而 R-T2 合金则表现出项链状的双峰晶粒结构。E-T2 合金具有较好的力学性能和耐腐蚀性能协同效果, 其屈服强度为 208.0 MPa, 抗拉伸强度为 274.0 MPa, 延伸率为 25.4%, 腐蚀速率为 0.12 mm/a。相比之下, R-T2 合金虽然屈服强度更高 (285.0 MPa), 但其耐腐蚀性能较差 (腐蚀速率为 0.35 mm/a), 这主要和晶界处存在的阴极相 Mg₃Bi₂ 和高密度位错导致的严重晶间腐蚀有关。

关键词: 镁合金; 塑性变形; 晶粒结构; 力学性能; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)06-1603-10

1 引言

镁合金因其低密度、高比强度、高比刚度以及优异的生物相容性而被广泛关注^[1]。然而, 镁合金具有密排六方(hcp)结构和有限的独立滑移系统, 导致其在常温条件下表现出较差的成形性和强韧性^[2]。此外, 镁合金由于其较低的标准腐蚀电位, 导致其在含 Cl⁻ 溶液中点蚀严重^[3]。因此, 开发高强韧耐腐蚀镁合金成为拓展其广泛应用的重要策略。

合金化耦合热塑性变形是同时改善镁合金机械性能和耐腐蚀性能的常用方法^[4]。通过调控塑性变形工艺可以获得均质结构组织和异质结构组织^[5-6]。均质结构组织有利于减少局部应力集中和局部腐蚀的发生, 从而协调合金的均匀变形能力并获得良好的韧性和耐蚀性^[7-8]。异质结构组织一般包括双峰/多峰组织、双尺寸组织、层状组织和梯度结构组织^[9]。异质结构中粗晶组织可以通过容纳位错以及粗晶和细晶界面处产生的几何必要位错, 诱发额外的应力强化, 从而同步提高镁合金的强度和韧性^[10]。然而, 异质结构间的应力分布程度不同, 导致基体电子气结构发生改变, 从而影响其不同的电学活性, 导致局部电偶腐蚀加剧^[11]。此外, 第二相通常作为局部阴极加速了其周围镁基体的溶解^[12]。从该层面来看, 目前的组织设计理念均无法同时满足获取高强韧和耐腐蚀的性能需求。因此, 厘

清不同组织结构对力学性能和腐蚀行为的影响, 是开发高强韧耐腐蚀镁合金的关键。

本研究综合考虑合金的力学性能和耐腐蚀性能, 从元素的原子半径和电负性两个层面, 选取原子半径在 0.275 nm 左右且电负性较镁正的 Al 和 Ge 元素作为合金化元素, 基于之前研究结果, 制备了 Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge 合金。同时为了设计出不同的应力分布状态, 采用挤压和轧制并结合低温退火, 分别获取了该合金的均质结构棒材和异质结构板材。研究了不同晶粒结构对力学性能和腐蚀行为的影响规律, 从而建立组织和性能间的依赖关系, 为开发高强韧耐腐蚀镁合金提供组织设计准则。

2 实验

本实验采用纯 Mg (99.95%)、纯 Bi (99.99%)、纯 Al (99.99%) 以及纯 Ge (99.99%) 作为原材料进行熔炼, 制备 Mg-Bi-Al-Ge 合金铸锭。熔炼设备为配备了热电偶 (KSW-3-11) 的井式坩埚电阻炉 (SG2-5-12), 熔炼过程通入 CO₂ 和 SF₆ (体积比为 40:1) 作为保护气。保温结束后, 浇注到经过 200 °C 预热的黄铜模具 (Φ60 mm×120 mm) 中凝固形成铸锭。随后, 对合金铸锭进行双级固溶处理 (320 °C×1 h + 500 °C×3 h)。采用热挤压和热轧工艺制备棒材和板材, 挤压速度为 0.1 mm/s, 挤压温度为

收稿日期: 2024-10-16

基金项目: 山西省自然科学基金(202103021224049); 吕梁市校地合作重点研发专项(2023XDHZ09)

作者简介: 巩珊珊, 女, 2000年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: gongshanshan519@163.com

300 °C, 挤压比为 36:1, 获得直径为 10 mm 的挤压棒; 轧制温度为 300 °C, 总压下率为 70%, 获得厚度为 3 mm 的板材。最后对变形合金进行退火处理, 退火温度为 150 °C, 退火时间为 24 h。挤压退火态 Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge 合金简称为 E-T2 合金, 轧制退火态 Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge 合金简称为 R-T2 合金。

使用型号为 Rigaku Ultima IV 的 X 射线衍射分析仪 (XRD) 测定合金的相组成, 扫描范围为 20°~80°。使用配有能谱仪 (EDS) 的 TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的初始组织、断口形貌以及腐蚀形貌。使用电子背散射衍射技术 (EBSD, JEOL JEM-7000F) 表征合金的晶粒尺寸和晶体取向, 观察面为挤压方向 (ED) 或轧制方向 (RD)-横向 (TD) 平面。

实验样品的测试面积为 1 cm², 其余面使用酚醛树脂包裹。将实验样品测试面抛光至表面光亮。使用型号为 CS350H 的电化学工作站测试样品的开路电位、极化曲线以及阻抗谱。采用常用的三电极体系, 样品作为工作电极, 铂电极作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。在极化测试之前, 样品在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 1800 s 以达到一个稳定的开路电位 (OCP)。动电位极化测试是以 1 mV/s 的扫描速率从 ±300 mV vs. OCP 进行测试。所得数据使用 Corshow 软件处理以获得腐蚀电流密度和腐蚀电位。合金的腐蚀速率 P_i vs. OCP 按照公式 (1)^[13] 计算:

$$P_i = 22.85 i_{\text{corr}} \quad (1)$$

式中, i_{corr} 为腐蚀电流密度 (mA/cm²)。电化学阻抗谱 (EIS) 的测试范围为 100 kHz~0.01 Hz, 振幅信号为 5

mV。其原始数据使用 ZsimpWin 软件处理。

实验样品同电化学测试实验样品。析氢测试在室温和 3.5wt% 的氢饱和氯化钠溶液 (3.5-HS-NaCl) 中进行。析氢速率 (HER) 根据在滴定管中浸泡期间产生的氢气体积 (V_H) 计算, 腐蚀速率 P_H 按照公式 (2)^[14] 计算:

$$P_H = 2.088 V_H / t \quad (2)$$

式中, P_H 为腐蚀速率, mm/a; V_H 为析氢速率, mL·(cm²·d)⁻¹; t 为时间。

拉伸性能测试使用型号为 INSTRON 5982 的拉伸试验机进行, 拉伸速率为 0.06 mm/min。每种样品进行 3 次测试。

使用型号为 Thermo Scientific K-Alpha 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对浸泡在 3.5wt% NaCl 溶液中试样的腐蚀产物成分进行分析。

3 结果与讨论

3.1 合金的微观组织结构

图 1 为所研究合金的晶粒取向图、取向差角分布 (KAM) 图以及 (0001) 极图。由图 1a 和 1d 得出, 2 种合金均发生了动态再结晶。对于 E-T2 合金, 从图 1a 可以看出, 合金表现出均质态等轴晶组织, 其平均晶粒尺寸 (AGS) 为 9.22 μm。从图 1d 得出, R-T2 合金表现出典型的项链结构。其中, 细小等轴晶粒区和粗大变形晶粒区的平均晶粒尺寸和体积占比分别为 2.52 μm、11.78% 和 20.1 μm、87.35%。

根据 KAM 图和公式 (3) 可以计算平均几何必要位错密度 ρ_{GND} ^[13]:

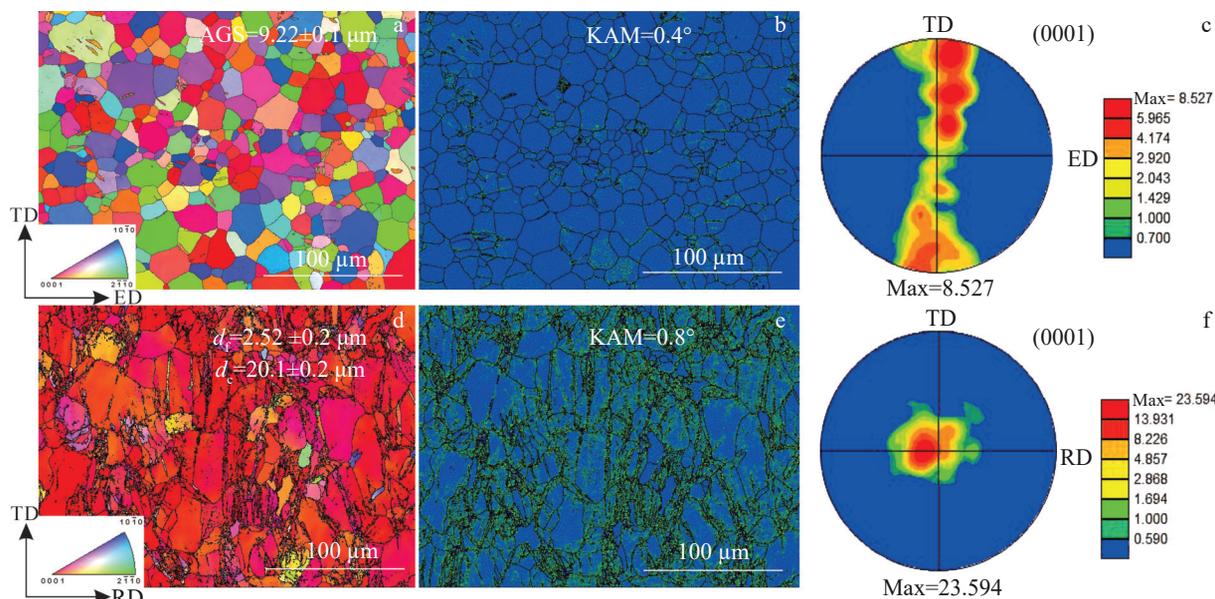


图 1 E-T2 和 R-T2 合金的 EBSD 反极图、KAM 图和 (0001) 极图

Fig.1 EBSD inverse pole figures (a, d), KAM maps (b, e), and (0001) pole figures (c, f) of E-T2 alloy (a-c) and R-T2 alloy (d-f)

$$\rho_{\text{GND}} = \frac{2\bar{\theta}_{\text{KAM}}}{\mu|\mathbf{b}|} \quad (3)$$

式中, \mathbf{b} 为伯格矢量(纯Mg的 $|\mathbf{b}|$ 为0.32 nm), $\bar{\theta}_{\text{KAM}}$ 为平均取向差, μ 为EBSD的步长(0.3 μm)。E-T2合金和R-T2合金的平均几何必要位错密度分别为 2.6×10^{14} 和 $5.43 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。

由计算结果可知,E-T2合金的平均位错密度明显小于R-T2合金,且R-T2合金中细小等轴晶粒区表现出较大的位错密度,这可能和不充分的动态再结晶进程有关。

从图1c和1f可以看出2种合金分别表现出典型的挤压纤维织构和轧制基面织构,表明2种合金中大部分晶粒的(0001)晶面平行于ED或RD。其中,R-T2合金的晶粒具有较强的织构强度(23.594),这与合金在不同塑性变形工艺下的动态再结晶程度有关。

E-T2合金和R-T2合金的XRD图谱如图2所示。由图可见,除了 $\alpha\text{-Mg}$ 外,2种合金均出现了 Mg_3Bi_2 相。SEM结果和EDS谱图表明(图3),E-T2合金中 Mg_3Bi_2 相主要沿着ED呈条带状分布,而在R-T2合金中,大多数 Mg_3Bi_2 相主要沿晶界呈半连续网状分布。

3.2 合金的拉伸性能及强韧化机制

2种合金的工程应力-工程应变变曲线如图4所示。其中E-T2合金的屈服强度、抗拉伸强度和延伸率分别为

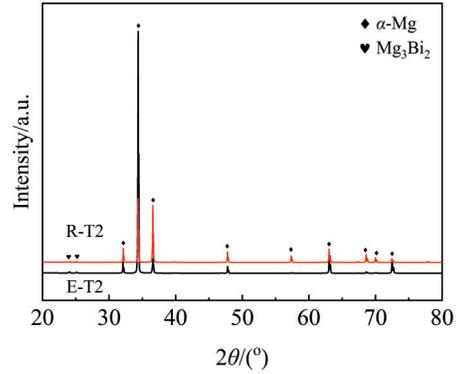


图2 E-T2和R-T2合金的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of E-T2 and R-T2 alloys

208.0 MPa、274.0 MPa和25.4%;R-T2合金的屈服强度、抗拉伸强度和延伸率分别为285.0 MPa、306.0 MPa和16.0%。

图5为E-T2和R-T2合金的断口形貌。E-T2合金的断口主要由许多大而深的韧窝和剪切唇组成,表现出韧性断裂的典型特征。R-T2合金的断口处,韧窝尺寸大大减少并伴随着解理面,表现出准解理断裂的特征。由此可见,对于本研究中的合金而言,均质的等轴晶组织更容易协调室温下的变形。

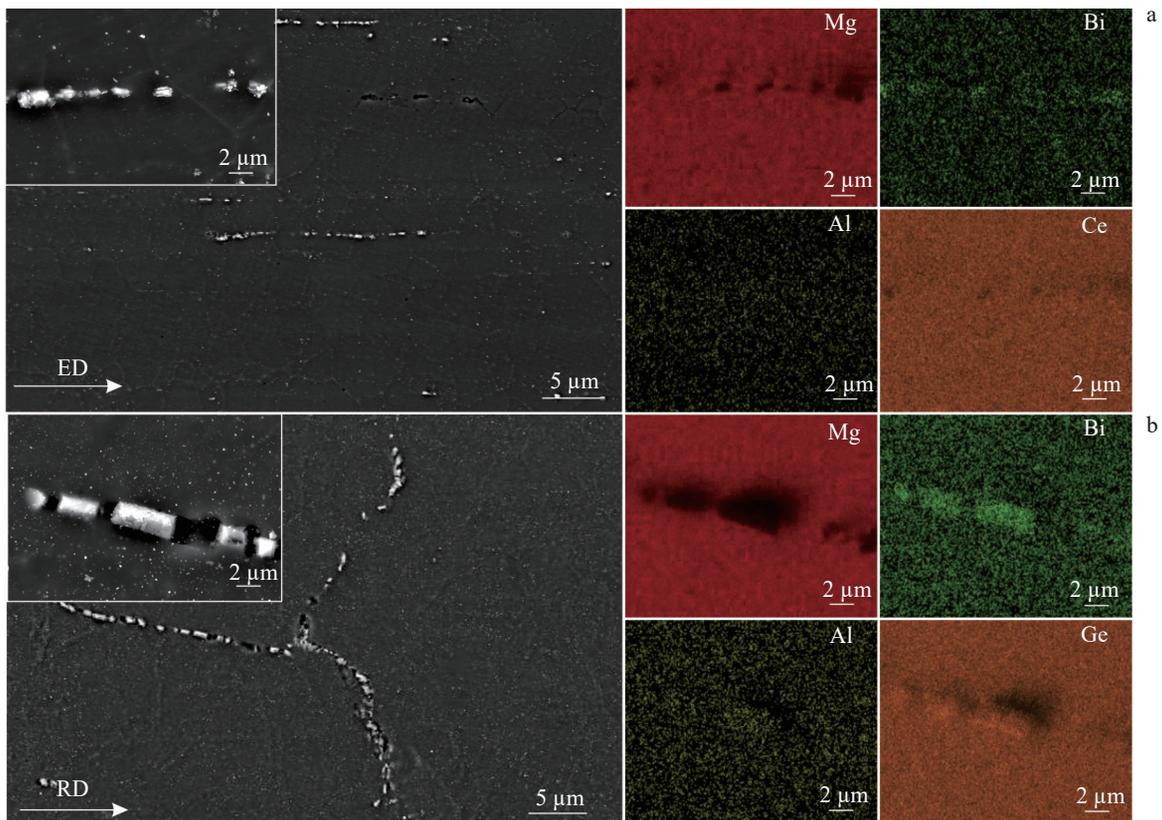


图3 E-T2和R-T2合金的SEM图像和对应EDS元素分布图
Fig.3 SEM images and EDS element mappings of E-T2 (a) and R-T2 (b) alloys

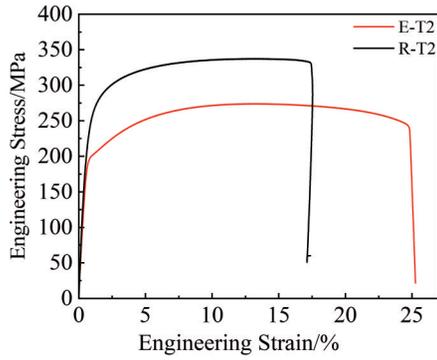


图4 E-T2和R-T2合金的工程应力-应变曲线

Fig.4 Engineering stress-engineering strain curves of E-T2 and R-T2 alloys

合金的强化机制包括晶界强化(GBS)、织构强化(TS)和位错强化(DS)。这些强化机制对研究合金的屈服强度(σ_{TYS})的贡献定量计算如下^[15]:

$$\sigma_{TYS} = \sigma_{gb} + \sigma_t + \sigma_d \quad (4)$$

式中, σ_{gb} 为晶界强化机制对屈服强度的贡献; σ_t 为织构强化机制贡献的屈服强度; σ_d 为位错强化机制贡献的屈服强度。

对于E-T2合金,晶界强化机制的贡献通过Hall-Petch公式进行计算:

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (5)$$

式中, d 为晶粒尺寸, σ_0 为材料晶格间的摩擦力(21 MPa)^[16], k 为Hall-Petch系数(303 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$)^[17]。E-T2合金平均晶粒尺寸 $d=9.22 \mu\text{m}$,E-T2合金的晶界强化贡献的强度约为121 MPa(表1)。

2种合金均表现出明显的基面织构,对于织构强化的贡献,可以根据公式(6)计算:

$$\sigma_t = m\tau_0 \quad (6)$$

式中, m 为取向因子,其值为基面织构强度(8.53)的6.5倍;一般而言, τ_0 为滑移系的临界分切应力,但由于本研究中的合金属于低合金化镁合金,因此, τ_0 取最小值0.6 MPa^[18]。E-T2合金的织构强化贡献的强度约为33 MPa(表1)。

对于均质结构的镁合金,可以通过平均晶粒尺寸来准确地计算出屈服应力。而对于双峰晶粒结构的镁合金,由于晶粒尺寸的差异较大,采用传统的计算方法会导致结果产生较大的偏差。对于R-T2合金而言,项链结构的改进Hall-Petch方程^[19]表示为:

$$\sigma_{gb} = \left(\sigma_0 + k_f d_f^{-1/2} \right) f_f + \left(\sigma_0 + k_c d_c^{-1/2} \right) f_c \quad (7)$$

式中, σ_0 为21 MPa; k_f (290 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$)和 k_c (507 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$)为Hall-Petch系数^[20]; d_f (2.52 μm)和 d_c (20.1 μm)分别为细晶区和粗晶区的平均晶粒尺寸; f_f (11.78%) and f_c (87.35%)分别为细晶区和粗晶区的面积分数。因此,R-T2合金的晶界强化为其贡献的强度约为141 MPa(表1)。

R-T2合金分晶粒的织构类型和强度如图6所示。由图可见,R-T2合金中的细晶区和粗晶区的织构强度存在明显差异。对于织构强化的贡献,可以根据公式(8)计算:

$$\sigma_t = m_f \tau_0 f_f + m_c \tau_0 f_c \quad (8)$$

式中, m_f (56.16)和 m_c (117.58)为取向因子,由织构的性质和强度决定; τ_0 取最小值0.6。因此,R-T2合金的织构强化贡献的强度约为97 MPa(表1)。

位错强化效应通过以下公式(9)^[21]来计算:

$$\sigma_d = MaG|b|\sqrt{\rho_{GND}} \quad (9)$$

式中, M 为泰勒因子(约为2.1); a 为常数(0.2); G 为剪切模量(约为16.5 GPa);E-T2合金和R-T2合金的 ρ_{GND} 分别为 2.6×10^{14} 和 $5.43 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$;E-T2合金位错强化的贡献约为36 MPa,R-T2合金位错强化的贡献约为52

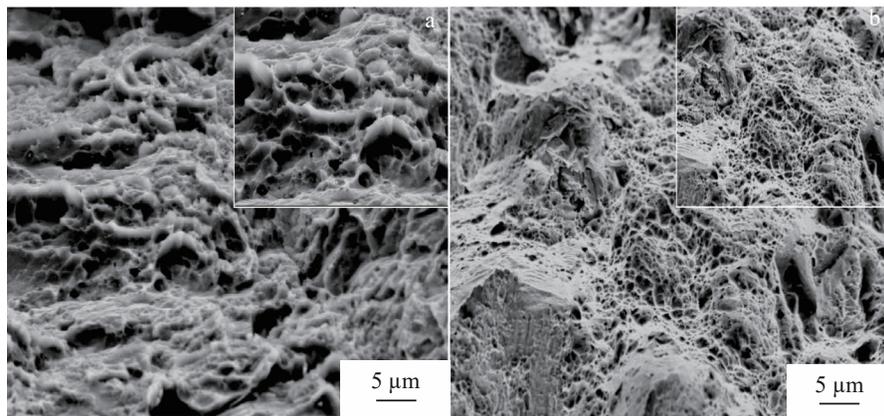


图5 E-T2和R-T2合金的断面SEM图像

Fig.5 SEM images of fracture surfaces of E-T2 (a) and R-T2 (b) alloys

MPa(表1)。

对于Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge合金而言,由于溶质原子浓度低且第二相数量较少,因此,未考虑固溶强化和析出强化的贡献。表1列出了每种强化机制的贡献。由表1可见,晶界强化是本研究合金的主要强化机制。另外,R-T2合金中织构强化也发挥了重要作用。

3.3 合金的腐蚀行为

3.3.1 析氢行为

析氢体积和析氢速率是衡量镁合金耐腐蚀性能的重要参数。析氢体积是指在单位时间内由镁合金腐蚀产生的氢气总量,而析氢速率则是指单位时间内单位面积镁合金表面产生的氢气体积。这两个参数能够直接反映出在特定环境中镁合金的腐蚀速率和程度。析氢体积随浸泡时间变化的曲线及其平均析氢速率如图7所示。根据析氢速率的差异将析氢过程分为3个阶段,可以观察到,当浸泡时间不超过49 h,2种合金的析氢速率均较快。当浸

泡时间超过49 h后,R-T2合金的析氢速率持续增大,而E-T2合金的析氢速率减缓。在浸泡时间超过120 h后,2种合金的析氢速率均趋于稳定,且E-T2合金表现出更低的平均析氢速率。这说明E-T2合金比R-T2合金表现出更好的耐腐蚀性能和稳定性。

3.3.2 电化学行为

图8为R-T2和E-T2合金的电化学测试结果,其中 Z' 和 Z'' 分别为阻抗的实部和虚部。图8a为合金的开路电位图,2种合金的开路电位在浸泡初期都发生了正移,然后在不同的时间间隔后下降,最终达到相对稳定值,这与腐蚀产物膜的形成和击穿有关^[22-23]。图8b为合金的动电位极化曲线,根据Tafel外推法,基于极化曲线阴极分支计算出腐蚀电流密度(I_{corr})和腐蚀电位(E_{corr}),结果列于表2。显然,E-T2合金具有更正的 E_{corr} (-1.48 V vs. SCE), E_{corr} 与合金的热力学稳定性相关,在合金表面形成保护性腐蚀产物膜将使 E_{corr} 正向移动^[24-25]。此外,R-T2合金的 I_{corr} 值较大,表明其阴极析氢活性更高,耐蚀性较差^[26],这与2种合金析氢曲线结果是一致的。值得一提的是,E-T2合金在3.5wt% NaCl溶液中的腐蚀速率(0.12 mm/a)明显低于纯镁的腐蚀速率(0.3 mm/a)^[27]。

图8c展示了所研究合金的奈奎斯特图。可以观察到,2种合金的奈奎斯特图均由一个高频电容环和一个低频电感环组成,这表明短期浸泡情况下,2种合金的腐蚀机理相似。高频电容环代表表面氧化物/氢氧化物膜

表1 不同强化机制对E-T2合金和R-T2合金强度的贡献
Table 1 Contributions of different strengthening mechanisms to strength of E-T2 and R-T2 alloys (MPa)

Alloy	σ_{gb}	σ_i	σ_d
E-T2	~121	~33	~36
R-T2	~141	~97	~52

Note: the contribution value is not exact value but approximate value

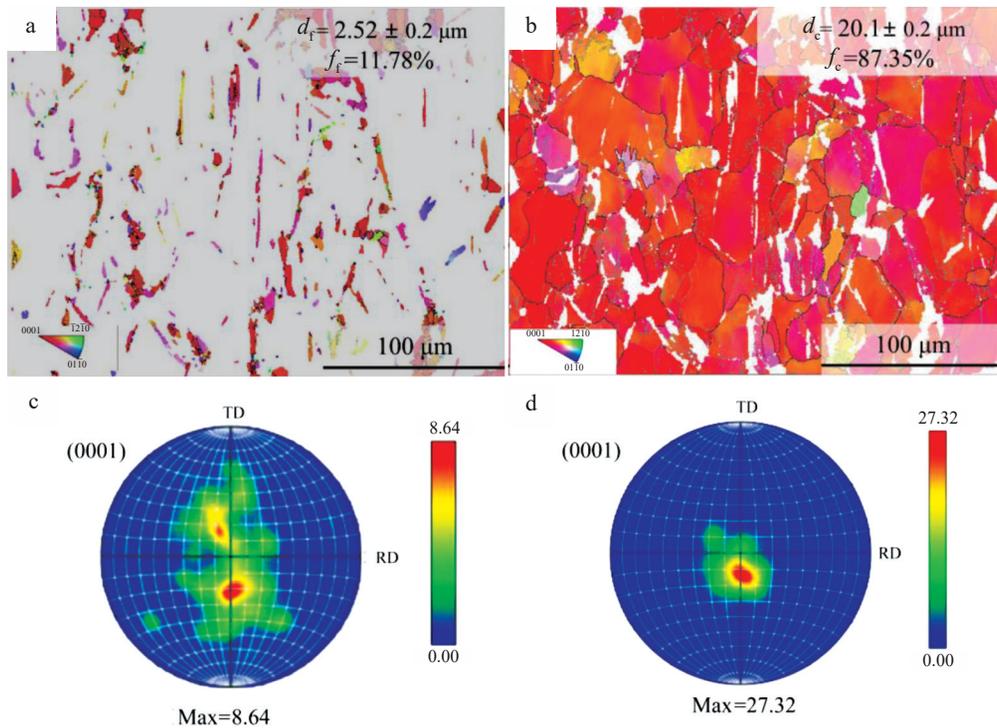


图6 R-T2合金细晶粒和粗晶粒的EBSD反极图和(0001)面极图

Fig.6 EBSD inverse pole figures (a-b) and (0001) pole figures (c-d) of fine grains (a, c) and coarse grains (b, d) of R-T2 alloy

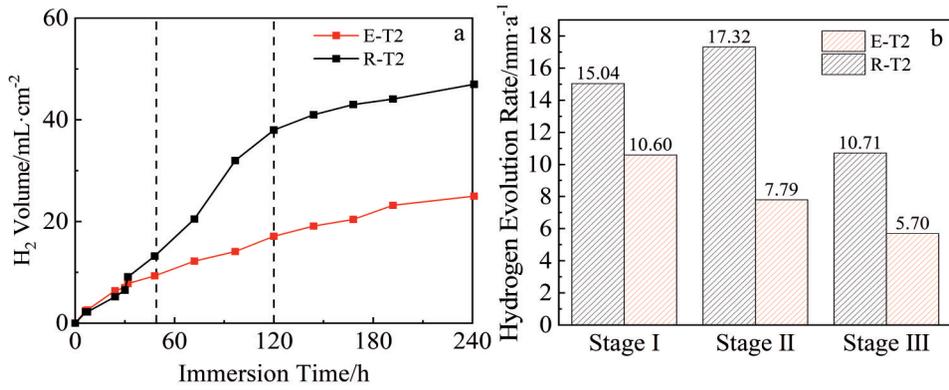


图7 E-T2和R-T2合金的的析氢曲线和平均析氢速率

Fig.7 H₂ volume (a) and average hydrogen evolution rate (b) of E-T2 and R-T2 alloys

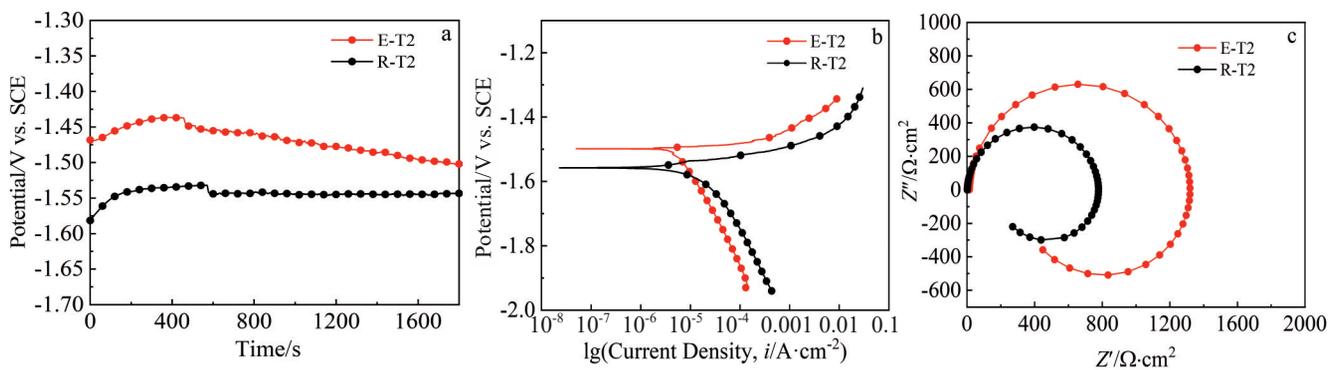


图8 E-T2合金和R-T2合金的开路电位、极化曲线和奈奎斯特图

Fig.8 OCP curves (a), polarization curves (b), and Nyquist diagrams (c) of E-T2 and R-T2 alloys

表2 E-T2和R-T2合金的极化曲线拟合结果

Table 2 Critical values derived from polarization curves of E-T2 and R-T2 alloys

Alloy	E_{corr}/V vs. SCE	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	β_c/mV	$P_i/mm \cdot a^{-1}$
E-T2	-1.48	5.19	259.79	0.12
R-T2	-1.56	15.32	226.86	0.35

Note: E_{corr} is self corrosion potential; I_{corr} is self corrosion current density; β_c is cathodic Tafel slope; P_i is corrosion rate

的电荷转移反应,低频电感环代表腐蚀介质通过腐蚀产物层的离子扩散^[28-29]。

图9为合金的等效电路图,相关拟合结果见表3。其中 R_s 为溶液电阻; L 和 R_L 分别为电感和电感电阻; CPE_{dl} 为电双层电容; R_{ct} 为电荷转移电阻; WE为工作电极; RE为参比电极。电感和电感电阻的串联组合可以表示腐蚀产物膜的击穿^[30]。值得注意的是,不同热变形工艺制备的合金的 R_{ct} 和 CPE_{dl} 值具有明显的差异。 CPE_{dl} 的值越小,表明合金发生的腐蚀面积越小。此外,极化电阻 R_p 的大小能够反映合金的耐腐蚀性,其计算公式如下^[31]:

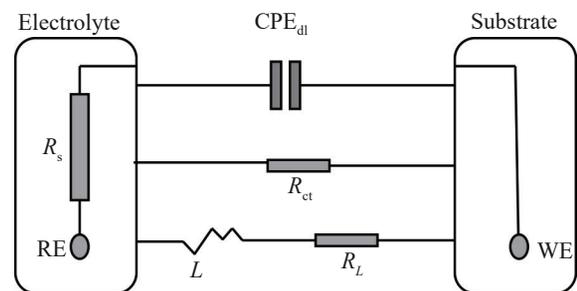


图9 E-T2和R-T2合金的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit diagram of E-T2 alloy and R-T2 alloys

$$R_p = R_s + \frac{R_{ct} R_L}{R_{ct} + R_L} \quad (10)$$

计算得到E-T2合金和R-T2合金的 R_p 值分别为 312.4 和 175.1 $\Omega \cdot cm^2$,表明E-T2合金具有更好的耐腐蚀性能。

3.3.3 腐蚀形貌及腐蚀产物

图10为2种合金在3.5wt% NaCl溶液中浸泡120 h后腐蚀产物的XPS图谱。图10a中2种合金的Mg 1s光

表3 E-T2和R-T2合金的EIS拟合参数
Table 3 Fitting parameters for EIS data of E-T2 alloy and R-T2 alloys

Alloy	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_{dl}/F \cdot \text{cm}^{-2}$		$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_L/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$L/H \cdot \text{cm}^2$
		$\text{CPE}_{dl}-T/\times 10^{-5}$	$\text{CPE}-n$			
E-T2	14.22	1.23	0.9759	1310	386.1	5391
R-T2	1.974	2.51	0.9762	778	222.7	6875

Note: $\text{CPE}_{dl}-T$ is the magnitude of CPE_{dl} ; $\text{CPE}-n$ is exponential term of CPE

谱均为2个峰,分别对应MgO和Mg(OH)₂。Bi 4f图谱(图10b)显示,164.70和159.30 eV的结合能分别对应Bi₂O₃ 4f_{5/2}轨道和4f_{7/2}轨道,另外在161.3 eV的Bi 4f_{5/2}结合能处也检测到了少量的单质Bi^[32]。图10c为Al 2p的图谱,由图可见,2种合金中均存在Al₂O₃。值得注意的是,E-T2合金的腐蚀产物中出现了Al(OH)₃。Ge 3d图谱(图10d)表明,2种合金的腐蚀产物中均出现了GeO₂。

Pilling-Bedworth ratio (PBR)代表沉积层的应力状态,PBR值介于1~2之间表示有利于形成保护屏障^[33]。PBR值大于2表示产品膜容易破裂,PBR值小于1表示产品不能充分覆盖和保护材料。Bi₂O₃和Al₂O₃的PBR值分别为1.23和1.29^[32,34],这意味着它们可以抵抗Cl⁻的进入,从而阻碍腐蚀坑的扩展。然而,长时间浸泡后,R-T2合金的耐腐蚀性能有所提升,这与形成了致密的Al₂O₃和Bi₂O₃保护膜有关。另外,由Mg(OH)₂-Al(OH)₃形成的复合膜能显著提高镁合金的耐蚀性能^[35]。由XPS结果可知,E-T2合金中出现了Al(OH)₃,这可能是E-T2合金产物

膜保护性优于R-T2合金的主要原因。

图11为2种合金在3.5wt% NaCl溶液中浸泡不同时间后去除腐蚀产物的SEM形貌。文献[36]中的结果表明,Mg₃Bi₂阴极相和镁基体的电位差大约为135 mV,经过0.5 h浸泡,可以观察到E-T2合金沿着RD分布的Mg₃Bi₂相周围的基体优先被腐蚀,从而诱发局部点蚀;R-T2合金中Mg₃Bi₂相主要沿着晶界分布,从而诱发局部的晶内腐蚀。当浸泡3 h后,E-T2合金点蚀进一步扩展,基体表面点蚀坑增多;R-T2合金则形成了部分晶粒脱落的晶间腐蚀形貌。文献[26,37]的结果表明,高位错密度区由于其能量较高,从而会诱发局部腐蚀。KAM结果(图1e)表明,R-T2合金中高密度位错区主要分布在粗晶周围的细晶区,因此,随着腐蚀进程的推进,细晶区开始优先溶解,从而导致严重的晶间腐蚀。当浸泡48 h后,E-T2合金的腐蚀模式由点蚀转变为了晶间腐蚀,这和KAM图(图1b)中局部晶粒内表现出的高密度位错有关,但合金表面相对平整;R-T2合金的晶间腐蚀加重,整

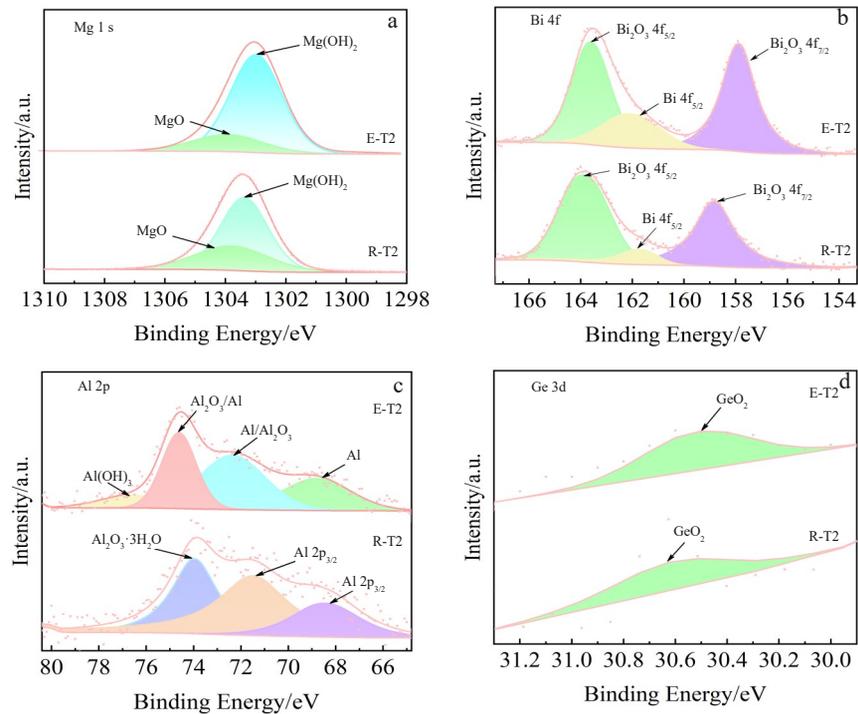


图10 E-T2合金和R-T2合金在3.5wt% NaCl溶液中浸泡120 h后腐蚀产物的XPS谱图

Fig.10 XPS spectra of corrosion products of E-T2 and R-T2 alloys immersed in 3.5wt% NaCl solution for 120 h: (a) Mg 1s, (b) Bi 4f, (c) Al 2p, and (d) Ge 3d

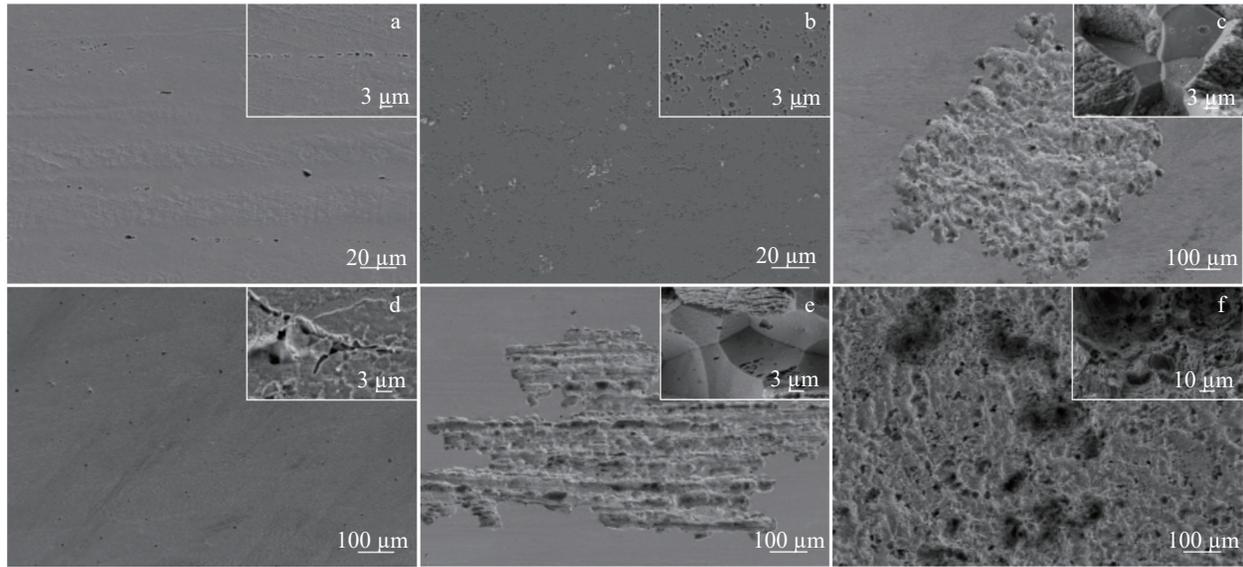


图 11 E-T2 和 R-T2 合金浸泡不同时间后基体的 SEM 图像

Fig.11 SEM images of matrix of E-T2 (a-c) and R-T2 (d-f) alloys after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 0.5 h (a, d), 3 h (b, e), and 48 h (c, f)

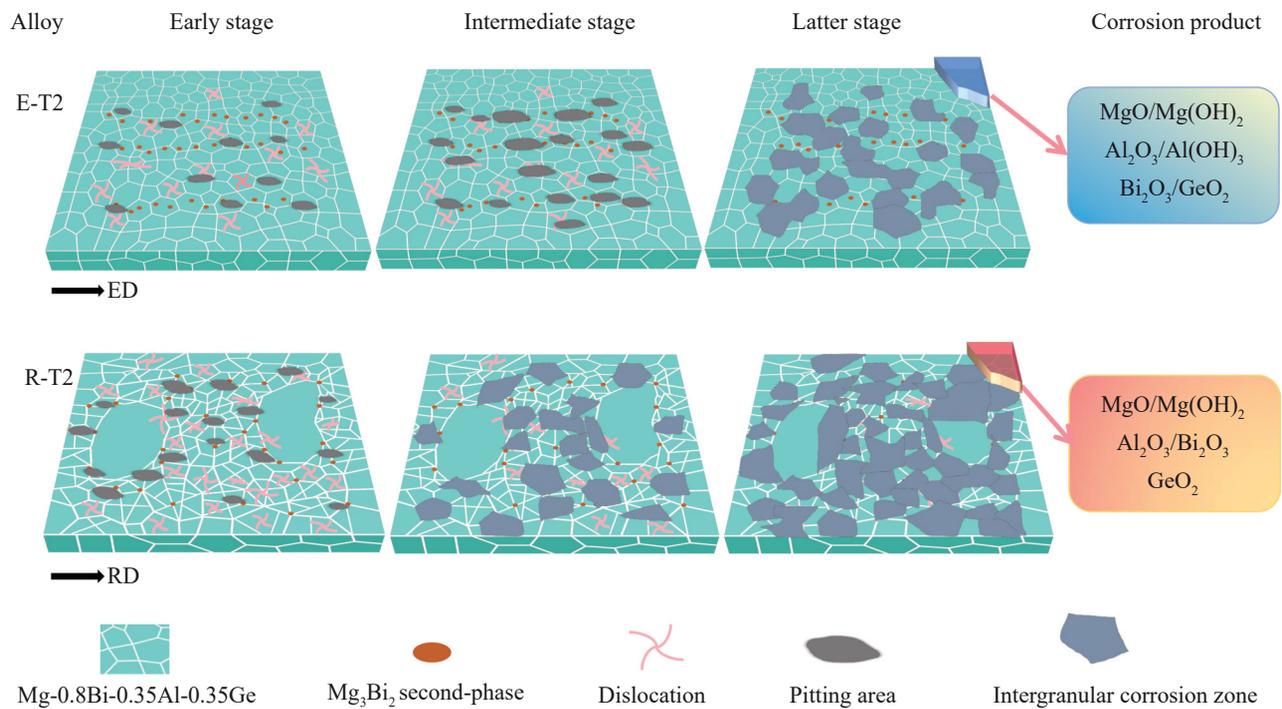


图 12 E-T2 和 R-T2 合金在 3.5wt% NaCl 溶液中的腐蚀机理模型示意图

Fig.12 Schematic diagrams of corrosion mechanism models of E-T2 and R-T2 alloys in 3.5wt% NaCl solution

个腐蚀表面形成了大量蜂窝状的晶粒脱落坑。

图 12 为 2 种合金浸泡在 3.5wt% NaCl 溶液中的腐蚀机理示意图。E-T2 合金和 R-T2 合金的晶粒尺寸和第二相分布存在很大差异,从而导致 E-T2 合金和 R-T2 合金的腐蚀模式不同。E-T2 合金的晶粒尺寸小且分布均匀,在浸泡初期,发生局部点蚀,随着浸泡时间的延长,点蚀逐渐扩展,进一步发展成为晶间腐蚀。R-T2 合金中细小

晶粒密集分布在粗大晶粒周围,晶界作为高能量位点,使得 R-T2 合金的腐蚀模式在短时间内由点蚀转变为晶间腐蚀。在浸泡过程中,E-T2 合金的耐腐蚀性优于 R-T2 合金,腐蚀产物膜中 Mg(OH)₂-Al(OH)₃ 的存在,增加了产物膜的保护作用。

4 结论

1) 通过轧制和挤压工艺制备了具有不同晶粒结构的

Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge合金,其中E-T2合金展现出均质态等轴晶组织,而R-T2合金表现出项链状的双峰晶粒结构。E-T2合金中 Mg_3Bi_2 相主要沿ED呈条带状分布,R-T2合金中大多数 Mg_3Bi_2 相沿晶界呈半连续网状分布。

2)E-T2合金具有良好的强韧性匹配度,其屈服强度为208.0 MPa,抗拉伸强度为274.0 MPa,延伸率为25.4%。相比之下,R-T2合金具有更高的屈服强度(285.0 MPa)。E-T2合金的强化机制主要是晶界强化,而R-T2合金除晶界强化外,织构强化也发挥了重要作用。

3)E-T2合金腐蚀模式为点蚀-点蚀拓展-晶间腐蚀,腐蚀速率为0.12 mm/a,这和产物膜中出现的 $Al(OH)_3$ 和细小的等轴组织有关。R-T2合金则因晶界处半连续分布的 Mg_3Bi_2 相和细晶区的高密度位错,导致了严重的晶间腐蚀。然而,长时间浸泡后,R-T2合金的耐腐蚀性能有所提升,这与形成了致密的 Al_2O_3 和 Bi_2O_3 保护膜有关。

参考文献 References

- [1] Li L H, Liu W H, Qi F G *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2022, 10(9): 2334
- [2] Lou Chao(娄超), Zhang Xiyan(张喜燕), Ren Yi(任毅). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(10): 2642
- [3] Deng Bin(邓彬), Li Qingfen(李庆芬), Wu Yuanzhi(吴远志) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2021, 54(9): 48
- [4] Qin J L, Chang L L, Su X J. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 12(9): 3744
- [5] Luo D, Pan Y, Wang H Y *et al.* *Materials*[J], 2016, 9(6): 433
- [6] Wang T, Zha M, Gao Y P *et al.* *International Journal of Plasticity* [J], 2023, 170: 103766
- [7] Zai L, Tong X, Wang Y *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2024, 59(21): 9361
- [8] Liu Tingting(刘婷婷), Pan Fusheng(潘复生). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2050
- [9] Chen X, Zhang J L, Wang M *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2024, 12(6): 2147
- [10] Fan L L, Xiong Y K, Zeng Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 215: 296
- [11] Xie J S, Zhang J H, Zhang Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110163
- [12] Feng H, Liu S H, Du Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 695: 2330
- [13] Zhao M C, Patrik S, Samuel B *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51(6): 1277
- [14] Xu W T, Cheng W L, Guo Z Y *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 3929
- [15] Huang W S, Chen J H, Yan H G *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 101: 187
- [16] Liu Y H, Zhang Z R, Wang J *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(2): 720
- [17] Yu H H, Xin Y C, Wang M Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(2): 248
- [18] Cheng W L, Tian Q W, Yu H *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2014, 2(4): 299
- [19] Li R G, Zhu J X, Liu B S *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 28: 2379
- [20] Peng P, She J, Yang Q S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2023, 935: 168008
- [21] Luo S F, Wang N, Wang Y *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2022, 849: 143476
- [22] Ramatou L, Ahmad I K, Karl T H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 308: 35
- [23] Marta O, Ewa U, Lech O *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 148: 57
- [24] Arrabala R, Pardo A, Merino M C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 55: 301
- [25] Song D, Ma A B, Jiang J H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 481
- [26] Le T H, Mao P L, Hu W Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2024, 608: 234297
- [27] Akif S, Matthew S D, Shi Z M *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(2): 432
- [28] Maurilio P G, Isolda C, Nadine P *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 306: 61
- [29] Liao J S, Makoto H. *Corrosion Science*[J], 2016, 112: 276
- [30] Li M X, Wang C, Li Y J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 207: 110605
- [31] Li J R, Jiang Q T, Sun H Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 111: 288
- [32] Chen Y H, Cheng W L, Gu X J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 886: 161271
- [33] Li F, Cheng W L, Yu H *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2023, 33(3): 743
- [34] Xu C H, Gao W. *Materials Research Innovations*[J], 2016, 3(4): 231
- [35] Wang Chun(王纯), Zhou Haibing(周海滨), Li Shuqing(李淑青) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2013, 56(17): 74
- [36] Liu Y H, Cheng W L, Zhang Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 815: 152414
- [37] Zhang Y Q, Cheng W L, Yu H *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 105: 274

Effect of Grain Structure on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Deformed Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge Alloys

Gong Shanshan¹, Cheng Weili^{1,2}, Zhang Quanfu², Song Lei², Cao Jishuan², Yu Hui³

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Xiaoyi Dongyi Magnesium Industry Co., Ltd, Xiaoyi 032308, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300132, China)

Abstract: Mg-0.8Bi-0.35Al-0.35Ge alloys with different grain structures were prepared by rolling and extrusion processes, including homogeneous E-T2 alloy and heterogeneous R-T2 alloy. The effects of grain structure on the mechanical properties and corrosion behavior of deformed alloys were discussed. Results show that the E-T2 alloy exhibits a homogeneous equiaxed grain structure, whereas the R-T2 alloy exhibits a necklace bimodal grain structure. E-T2 alloy exhibits excellent mechanical properties with synergistic corrosion resistance, whose yield strength, ultimate tensile strength, elongation, and corrosion rate are 208.0 MPa, 274.0 MPa, 25.4%, and 0.12 mm/a, respectively. In contrast, although R-T2 alloy has higher yield strength (285.0 MPa), its corrosion resistance is inferior (0.35 mm/a). This is mainly related to the severe intergranular corrosion caused by the presence of cathode Mg_3Bi_2 phase and high-density dislocations at the grain boundary.

Key words: magnesium alloy; plastic deformation; grain structure; mechanical properties; corrosion behavior

Corresponding author: Cheng Weili, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010021, E-mail: chengweili@tyut.edu.cn