

滑动摩擦加工 Mg-Sn-Zn-Al 合金的组织 and 性能

毕广利^{1,2} 王亚硕^{1,2} 姜 静^{1,2} 李元东^{1,2} 陈体军^{1,2} 张于胜³ 马 颖^{1,2}

(1.兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室;

2.兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室; 3.西北有色金属研究院新材料研究中心)

摘 要 利用滑动摩擦加工(SFT)方法对挤压 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金进行表面改性,研究了 SFT 合金的显微组织、力学和腐蚀性能。结果发现,SFT 后,合金表层的晶粒显著细化,第二相体积分数明显减少且分布弥散。拉伸测试结果表明,SFT 合金显示了优异的力学性能,其屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别为 181 MPa、366 MPa 和 18.1%。SFT 方法对合金的耐蚀性改善明显,呈现了低的平均腐蚀速率(4.51 mm/a)和腐蚀电流密度(197.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$),这主要与晶粒细化、第二相体积分数的减少以及弥散分布有关。

关键词 挤压 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金;滑动摩擦加工;显微组织;力学性能;腐蚀行为

中图分类号 TG146.22;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Properties of Mg-Sn-Zn-Al Alloy Modified by Sliding Friction Treatment

Bi Guangli^{1,2}, Wang Yashuo^{1,2}, Jiang Jing^{1,2}, Li Yuandong^{1,2}, Chen Tijun^{1,2}, Zhang Yusheng³, Ma Ying^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology; 2.Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology; 3.Advanced Materials Research Center, Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research)

Abstract: Microstructure, mechanical and corrosion properties of as-extruded Mg-7Sn-5Zn-3Al alloy modified by sliding friction treatment (SFT) were investigated. After SFT, the grain in the surface layer of the alloy is significantly refined and the volume fraction of second phase is remarkably reduced with its dispersed distribution. Tensile testing results indicate that the SFT exhibits excellent mechanical properties, whose yield strength, ultimate tensile strength and elongation are 181 MPa, 366 MPa and 18.1%, respectively. The corrosion resistance of SFT alloy is significantly improved, presenting a low average corrosion rate (4.51 mm/a) and corrosion current density (197.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), which is mainly related to the grain refinement, small amount of the second phase and dispersed distribution.

Key Words: As-extruded Mg-Sn-Zn-Al Alloy, Slide Friction Treatment, Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior

镁合金具有比强度和比刚度高以及易回收等特点, 已被广泛应用于航空航天、汽车和 3C 等领域^[1]。然

收稿日期:2021-03-16
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51961021,52001152);国家重点实验室开放基金资助项目(20192102);大学生创新创业计划资助项目(DC2020353,DC2020342)
第一作者简介:毕广利,男,1981 年出生,副教授,兰州(730050),E-mail:glbi@163.com
引用格式:毕广利,王亚硕,姜静,等. 滑动摩擦加工 Mg-Sn-Zn-Al 合金的组织 and 性能[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):668-675.
BI G L, WANG Y S, JIANG J, et al. Microstructure and properties of Mg-Sn-Zn-Al Alloy modified by sliding friction treatment[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):668-675.

[29] BAZHENOV V E, KOLTYGIN A V, BELOV V D. Effect of iron and magnesium on alloy AL9M structure and properties[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2017, 59(5-6): 346-351.

[30] BELOV N A, ESKIN D G, AVXENTIEVA N N. Constituent phase diagrams of the Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(17): 4 709-4 722.

[31] LI K, SONG M, DU Y, et al. Investigation of the as-solidified microstructure of an Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 312-321.

[32] HOWELL P, REID S A. A microcomputer-based system for rapid on-line stereological analysis in the SEM[J]. Scanning, 1986, 8 (3): 139-144.

[33] WEST M J. Introduction to stereology[J]. Cold Spring Harb. Protoc., 2012(8): 843-851.

(编辑:彭瑾)

而,其力学性能低和耐蚀性差等严重限制了其在工程领域的发展和应用^[2,3]。因此,提高镁合金的强度和耐蚀性是镁合金发展亟待解决的重要问题。

优化合金表面微观结构是提高合金力学性能和耐蚀性的一个重要方法。最近,研究发现,表面加工处理技术,如高能喷丸(HESP)^[4]、球抛光^[5]和滑动摩擦加工(SFT)^[6,7]等方法,可显著细化合金的晶粒,同时提高合金的强度和耐蚀性。其中,SFT是一种低成本的表面加工技术,可在块体金属表面制备出纳米晶或超细晶,有效细化合金的组织^[7]。CHEN Y X^[8]等研究了经SFT加工后 Al-Zn-Mg-Cu 合金表面变形层的微观结构,发现SFT能明显细化合金晶粒(180 nm),同时可在合金的表面形成超细晶粒层并诱导合金产生织构。HUO W T等^[6]对 AZ31 合金在SFT下的强度和耐蚀性进行了系统的研究,发现与粗晶(CG)相比,经过SFT处理的 AZ31 合金表面形成了纳米晶,提高了合金的力学及耐蚀性能,SFT加工后合金的屈服强度(YS)为236 MPa,几乎是CG(123 MPa)的两倍。合金耐蚀性的提高主要归因于合金良好的表面品质,弥散的第二相以及晶粒细化。LIU C Q等^[9]研究了SFT处理后挤压Mg-6Zn-0.2Y-0.4Ce-0.5Zr合金的腐蚀性能。结果表明,SFT加工减小了合金的晶粒尺寸,细化了第二相粒子并使其均匀分布,并降低其腐蚀速率。可见SFT加工对于晶粒细化和耐蚀性的改善有积极作用。

近年来,Mg-Sn系合金作为一种低成本、具有较高耐热潜力的合金而备受研究者关注。因Mg₂Sn相熔点较高(770℃),使合金在高温时具有稳定的显微组织和良好的高温性能^[10,11]。利用合金化细化晶粒,优化Mg₂Sn相数量、分布和形貌等可提高该合金的综合力学性能。ZHAO C Y等^[12]研究了不同Sn含量对挤压Mg-Sn合金力学性能的影响,发现随Sn含量的增加,合金的晶粒尺寸明显减小,力学性能显著提高。此外,添加Zn、Al、Ca等元素,可显著细化Mg₂Sn相,增大Mg₂Sn相的数量,改善合金的拉伸性能^[13,14]。然而,随Mg₂Sn相数量的增加,合金呈现显著的电偶腐蚀倾向,腐蚀速率急剧增加,耐蚀性降低^[15]。因此,获得高强、耐蚀的Mg-Sn系合金,扩大其应用领域具有十分重要的意义。基于前期研究^[16],本课题利用SFT加工方法对Mg-Sn-Zn-Al合金表面进行改性,研究了SFT加工合金的组织与力学及腐蚀性能的关系,探讨了合金的强化机理及腐蚀行为,为镁合金的表面改性提供参考。

1 试验方法和材料

1.1 试验材料

以99.99%(质量分数,下同)的纯Mg、Sn、Al和Zn

为原料制备Mg-7Sn-5Zn-3Al合金。在熔盐覆盖剂和SF₆+CO₂混合气体的保护下,将纯Mg等原料在750℃下依次放入装有石墨坩埚的电阻炉中熔化。熔体在720℃下均质处理30 min后搅拌10 min,浇入水冷模具制备φ90 mm×500 mm的坯锭,将铸锭在480℃下均匀化处理12 h,然后挤压成100 mm×50 mm×7 mm的板材。将挤压模具在360℃下预热,然后在挤压温度为450℃、挤压比为17:1和挤压速率为3 mm/s下进行挤压。

采用电火花线切割机将挤压板切割为90 mm×40 mm×7 mm的试样。利用直径为10 mm的球形WC-Co摩擦压头对挤压试样进行滑动摩擦加工,其中摩擦压头施加的载荷为500 N,首先以0.2 m/s的速率沿X轴正方向滑动40 mm,停止后再沿Y轴正方向移动30 mm,随后再以相同的速率沿X轴的负方向滑动40 mm,该过程为一次往复运动,停止后在沿Y轴正方向移动30 mm进行下一次往复运动。通过50次往复运动后,以相同的工艺参数在挤压板材的上、下两个表面分别获得了尺寸为40 mm×30 mm的滑动摩擦加工区域。滑动摩擦加工原理图及试样示意图见图1。

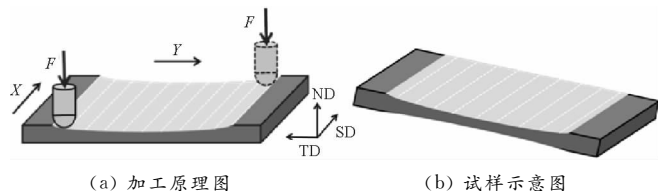


图1 滑动摩擦加工原理图及试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of sliding friction machining and specimen

1.2 显微组织观察

利用LSM800光学显微镜(OM)、Rigaku D/max 2500 PC X射线衍射仪(XRD)、QUANTA FEG 450扫描电镜(SEM)、能量色散X射线能谱(EDS)对SFT前后合金的显微组织和相结构进行观察和分析。XRD的扫描角度为20°~80°,扫描速度为1°/min。合金的OM和SEM试样分别在SFT加工平面(TD//SD)和纵截面(TD//ND)上截取,经机械研磨和抛光后,在配比为2.75 g的苦味酸+2.5 mL的乙酸+45 mL的乙醇+5 mL的H₂O的混合溶液中腐蚀约10 s,随后用蒸馏水冲洗,酒精擦拭后吹干待用。合金的平均晶粒尺寸采用标准线性截距法测量,第二相的体积分数利用Image J软件计算,每个状态下至少取10张OM或SEM图像进行分析。

1.3 力学性能测试

室温力学性能测试在Instron1211拉伸试验机上完成,拉伸应变速率为1×10⁻³ s⁻¹,拉伸试样的尺寸为

43 mm×8 mm×2 mm。每条拉伸曲线至少测试 3 个平行试样,并在 SEM 下观察典型试样的断裂形貌特征。合金硬度测试在维氏硬度计(HV-1000B)上进行,试样的下压载荷和饱载时间分别为 100 N 和 15 s,每个试样至少采集 10 个硬度点取平均值,以保证数据准确性。

1.4 浸泡试验

首先利用线切割将挤压和 SFT 加工合金制成 10 mm×10 mm×10 mm 的试样,在丙酮和酒精中超声清洗 10 min,用乙醇脱脂和空气干燥,除去试样表面的油渍;浸泡试样的 1 个被侧面暴露在空气中,面积为 1 cm²,其他 5 个面均用环氧树脂密封。浸泡前采用精度为 0.000 1 g 的电子天平测量合金试样的质量。将试样浸入到 3.5% 的 NaCl 溶液中,操作温度为 25 ℃,浸泡时间为 48 h。浸泡完成后,一部分试样用 CrO₃ 和 Ag-NO₃ 混合溶液(200 g/L CrO₃, 2 g/L AgNO₃)在室温下对腐蚀产物进行 5 min 的超声波清洗,除去腐蚀产物,然后烘干进行失重测量。每组试验需准备 3 个平行试样,取平均值。失重腐蚀速率的计算如下:

$$v = \frac{m_1 - m_2}{st} \quad (1)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为试样腐蚀前和腐蚀后去除腐蚀产物的质量,g; s 为试样的腐蚀面积,cm²; t 为试样的腐蚀时间,h。

1.5 电化学测试

电化学试验在 CHI660E 型电化学工作站上完成。采用标准三电极体系,试样为工作电极(工作裸露面积为 1 cm²),饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。在 0.1 Hz~14.7

kHz 的频率范围内,极化曲线(Tafel)及交流阻抗(EIS)均在开路电位(OCP)下进行测试,极化曲线扫描速度为 0.005 V/s,电位扫描范围为 -1.8~-1.2 V,阻抗谱区间为 100 kHz 到 0.01 Hz,阻抗测量信号幅值为 10 mV。采用 CHI660 软件对得到的 Tafel 曲线进行拟合,结合合金的电化学参数,极化电阻计算如下^[17]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) J_{\text{corr}}} \quad (2)$$

式中, R_p 为合金的极化电阻; β_a 和 β_c 分别为阳极和阴极的 Tafel 斜率; J_{corr} 为腐蚀电流密度。

用腐蚀电流密度评价腐蚀速率,计算如下^[18,19]:

$$v_i = 22.85 J_{\text{corr}} \quad (3)$$

式中, v_i 为合金的腐蚀速率。利用 ZSimpWin 软件对 EIS 曲线进行分析并拟合出等效电路模型。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

图 2 为挤压和 SFT 加工合金的显微组织。与挤压合金相比,SFT 加工合金表面层发生了充分的动态再结晶,合金组织发生显著细化,形成了厚约 200 μm 的细化层,见图 2b。值得注意的是,挤压合金的变形带消失,细化层的晶粒尺寸约为 1.34 μm。同时,从挤压合金板的中心位置到 SFT 处理表面层,晶粒尺寸逐渐减小且在基体中发现了大量的孪晶,表明合金表面层的显微组织随表面层厚度的增加出现梯度变化,这种梯度结构有助于合金屈服强度和延性的同时提高。在塑性变形过程中,梯度结构材料内部的晶体缺陷(位错和孪晶等)将发生反应,可以形成孪晶(见图 2d)。孪晶晶界可以在很大程度上阻碍位错运动,有利于提高合金的强度。

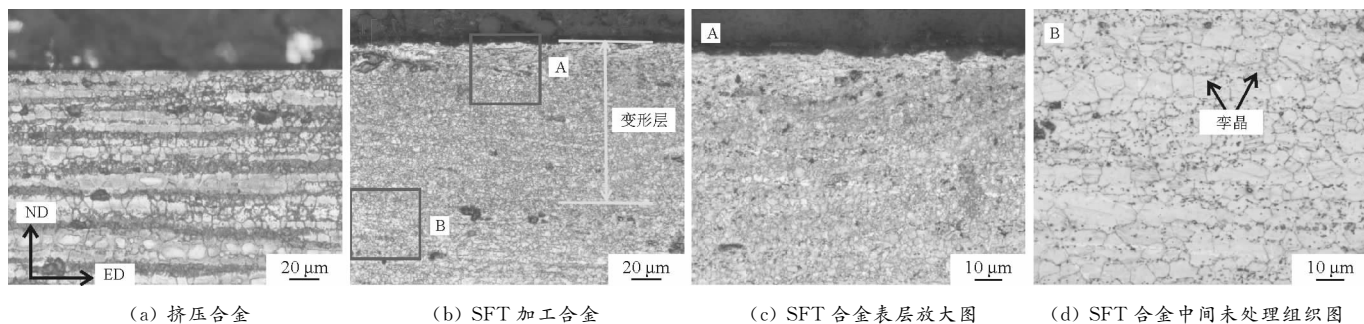


图 2 合金在 ED×ND 方向上的光学显微组织(图中 A、B 为相应的放大图)

Fig.2 Optical microstructures of alloys in the ED×ND direction

图 3 和图 4 分别为两种方法加工合金的 SEM 显微组织和 XRD 图。可以看出,SFT 处理前后合金主要都是由黑色 α-Mg 基体和灰色的第二相组成,并且第二相都沿挤压方向分布。根据 SEM 和 XRD 结果分析,第二相组成为 Mg₂Sn 和 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉,挤压和 SFT 合金第二相的体积分数分别为 22.7% 和 16.8%,

这与图 4 的 XRD 结果一致。SFT 合金中 Mg₂Sn 和 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 的衍射峰强度明显降低,也表明了经过 SFT 处理之后合金中第二相体积分数明显减少,这可能是由于其在 SFT 过程中部分分解或者重新溶解到 Mg 基体,类似 SFT 处理的 AZ31 合金中 Al-Mn 相的溶解^[6]。同时,可以观察到 SFT 合金中的第二相分布

更为弥散,见图 3b。

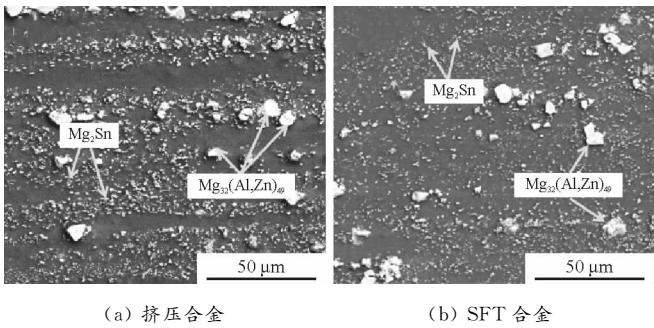


图 3 两种加工方法制备合金的 SEM 图

Fig.3 SEM images of as-extruded and SFT alloys

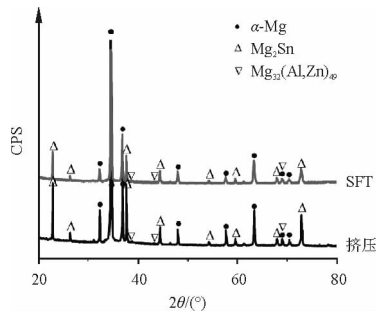


图 4 挤压和 SFT 处理合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-extruded and SFT alloys

2.2 力学性能

图 5 为挤压合金经过 SFT 处理后的截面硬度分布。可以看出,靠近 SFT 加工表面合金的硬度较大,而挤压合金中间部位的硬度值较低,主要是由于挤压合金板材上、下表面 SFT 的硬化层内晶粒尺寸明显减小,硬度(HV)显著增加至 138,远高于挤压合金(85 HV)。图 6 为挤压和 SFT 合金的拉伸应力-应变曲线,相应的拉伸力学性能见表 1。可以看出,SFT 处理合金的抗拉强度显著提高,其抗拉强度(σ_b)和屈服强度($\sigma_{0.2}$)分别为 366 MPa 和 181 MPa,与挤压合金相比分别提高 16.2%和 2.8%,这主要归因于晶粒细化^[6,20]。同时 SFT 合金仍保持较好的塑性,其伸长率为 18.1%,这主要是由于梯度合金在拉伸变形过程中由于各部分承担的应

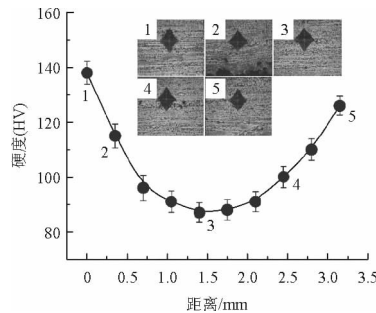


图 5 SFT 合金表面截面(TD//ND)的硬度分布

Fig.5 Hardness distribution of surface section (TD//ND) of SFT alloy

变相等,随着应变的不断积累,表层的超细晶不断长大,使得原本没有均匀塑性变形的超细晶层重新获得塑性,这与 HUGHES P A 等^[21]所报道的应变驱动晶粒长大现象相似,因此,经过 SFT 后合金的塑性损失很小。

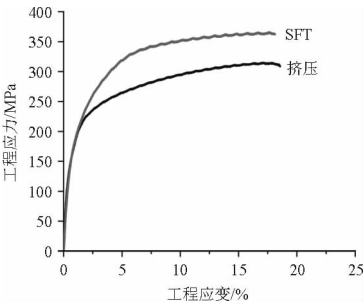


图 6 挤压和 SFT 合金的工程应力-应变曲线

Fig.6 Engineering stress-strain curves of as-extruded and SFT alloys

表 1 挤压和 SFT 合金的拉伸力学性能

Tab.1 Tensile mechanical properties of as-extruded and

SFT alloys			
合金	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
挤压	315	176	18.6
SFT	366	181	18.1

SFT 合金优异的力学性能与细化的晶粒和孪晶界的作用有关。首先,晶粒尺寸的减小是 SFT 合金力学性能增强的最主要原因。根据 Hall-Petch 关系^[22],晶粒细化会导致室温下硬度和强度的提高。GONG X 等^[23]研究表明,较细的晶粒更有利于获得变形强化,因为较小的晶粒尺寸导致其晶界数量较多,更有利于阻碍位错运动,提高合金的强度。经 SFT 处理后合金的晶粒结构呈梯度变化的趋势(见图 2),在拉伸过程中会导致应变梯度,这种独特的应力状态会促进位错的相互作用和应变累积,产生了额外的加工硬化,有利于合金强度和塑性的提高^[24,25];其次,SFT 合金在位错相互作用的作用下会产生大量的孪晶^[24]。孪晶界可以阻碍位错运动,提高合金的抗拉强度,同时还可以作为储存位错的滑移面,从而容纳相当大的应变硬化,即合金较高的强度以及良好的塑性与位错和大量孪晶界相互作用有关^[26]。

图 7 为挤压和 SFT 合金拉伸试样断口的形貌及表面观察。从图 7a 和图 7d 中可以看出,挤压和 SFT 合金的拉伸加载方向与合金的断裂方向分别呈 60°和 85°,这表明合金都是由剪应力引起的韧性断裂。由图 7b 和图 7e 可以看出,在 Mg 基体表面都有微孔出现,且挤压合金的微孔较多,部分微孔已连接形成微裂纹。这些微裂纹在外部应力的作用下扩展和萌生形成宏观裂纹并释放部分的应力,从而显著增强合金的延性^[27]。此外,从图 7c 和图 7f 的断口形貌可知,挤压合金的断

口呈现出较大且深的韧窝,并且在断口处还观察到微裂纹,表明该合金具有良好的延展性但强度较低,而 SFT

合金的韧窝较小,微裂纹较少,因此该合金的强度高,伸长率相对要弱。

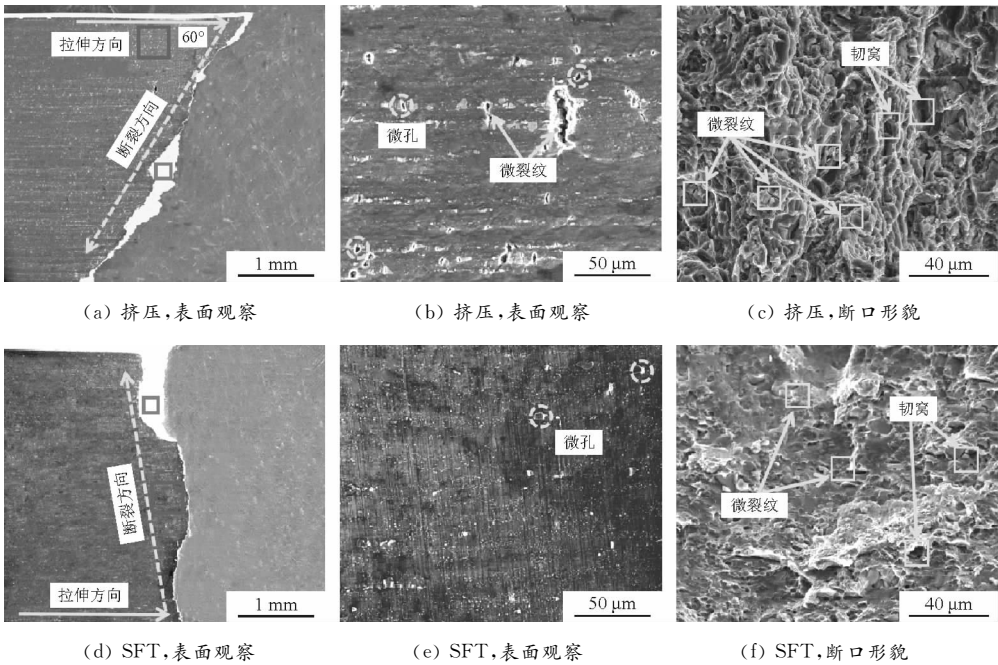


图 7 挤压和 SFT 合金的拉伸试样断口的表面观察及断口形貌

Fig.7 Surface observation and fracture morphology of tensile specimens of as-extruded and SFT

2.3 腐蚀性能

图 8 为挤压和 SFT 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h 的失重腐蚀速率对比图。可以看出,SFT 合金显示了较好的耐蚀性。挤压合金和 SFT 合金的平均腐蚀速率分别为 $3.770 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 和 $6.625 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

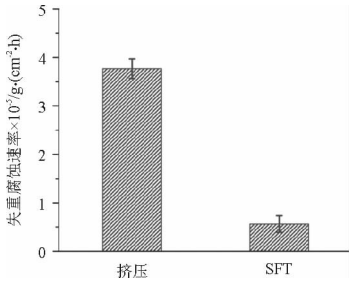


图 8 挤压和 SFT 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h 的失重腐蚀速率

Fig.8 Corrosion weight loss rate of as-extruded and SFT alloys immersed in 3.5% NaCl solution for 48 h

图 9 为挤压和 SFT 处理合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学极化曲线。表 2 为相应的极化曲线参数,包括腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})、阴极 Tafel 斜率(β_c)、阳极 Tafel 斜率(β_a)、腐蚀速率(v_i)和极化电阻(R_p)。由图 9 可知,挤压和 SFT 合金的极化曲线相对平滑,同时 SFT 处理合金的腐蚀电位(E_{corr})向更正的方向移动,合金的腐蚀电位值从挤压态的 -1.433 V 增加到 SFT 态的 -1.378 V 。腐蚀电位表明金属的腐蚀

倾向的大小。腐蚀电流密度进一步反应了腐蚀电流、腐蚀电阻越大,腐蚀速率越低^[28,29],因此,SFT 处理合金具有较高的 E_{corr} (-1.378 V) 和较小的 J_{corr} ($197.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 值都表明了该合金具有较低的腐蚀速率,呈现较好的耐蚀性。另外,挤压和 SFT 合金的 R_p 值分别为 0.14 和 $0.21 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,SFT 合金的腐蚀速率为 4.51 mm/a ,低于挤压合金的 (6.17 mm/a)。较大的极化电阻以及较小的腐蚀速率也进一步表明了 SFT 合金具有较好的耐蚀性,这与浸泡试验结果相一致。

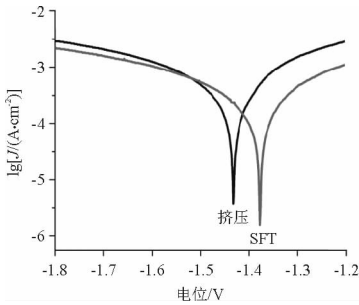


图 9 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.9 Polarization curves of Mg-7Sn-5Zn-3Al alloy in 3.5% NaCl solution

表 2 挤压和 SFT 处理合金由极化曲线得到的电化学参数
Tab.2 Electrochemical parameters of as-extruded and SFT alloys obtained from polarization curves

合金	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$v_i/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	β_a/mV	β_c/mV	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
挤压	-1.433	270.2	6.17	160.95	199.84	0.14
SFT	-1.378	197.2	4.51	185.87	195.85	0.21

图 10 为室温下挤压和 SFT 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的阻抗谱曲线和拟合的等效电路图。可以看出，两种方法加工合金的阻抗谱曲线主要由两个回路组成：高频容抗回路和低频感抗回路。高频容抗弧与电荷转移电阻有关，容抗弧的半径越大，表明合金的阻抗越大，电荷转移电阻越大，合金的耐蚀性越好。低频感抗弧的存在，表明合金局部腐蚀阶段的开始，即抗局部腐蚀的能力的大小，感抗弧的半径越大，抗局部腐蚀的能力越强^[19,30]。由图 10a 可以看出，SFT 合金的高频容抗弧和低频感抗弧的半径均大于挤压合金，因此，SFT 合金的耐蚀性较好。表 3 为拟合阻抗谱曲线的等效电路参数，其中， Q_{dl} 是双电层电容， $Q_{dl} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$ ，其中， Y_0 为腐蚀体系的电容， $j = (-1)^{1/2}$ ， ω 为角频率， n 是色散系数^[31,32]， R_s 为溶液电阻， L 为电感， R_L 为电感的电阻， R_{ct} 为 Mg 基体溶解速率的电荷转移电阻^[33]。由表 3 可知，SFT 合金具有较大的 R_L 和 R_{ct} 值，表明该合金的电荷转移过程更为困难，进一步验证了 SFT 合金具有较好的耐腐蚀性。电化学测试与失重测试结果相符合，也同样证明了 SFT 合金具有良好的耐腐蚀性能。

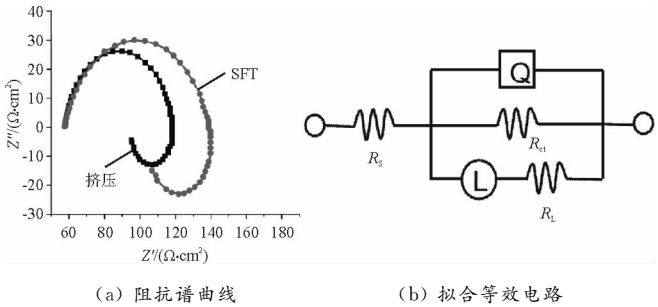


图 10 挤压和 SFT 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的阻抗谱曲线和拟合等效电路

Fig.10 Nyquist plots and fitted equivalent circuit of as-extruded and SFT alloys in 3.5% NaCl solution

表 3 挤压和 SFT 处理合金拟合 EIS 参数

合金	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	Q_{dl}		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
		$Y_0/(\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n)$	n			
挤压	57.74	2.29×10^{-5}	0.93	60.85	20.36	93.67
SFT	91.28	1.52×10^{-5}	0.88	84.40	77.73	121.10

图 11 为两种方法加工合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h 后形成的腐蚀产物形貌。由图 11a 和图

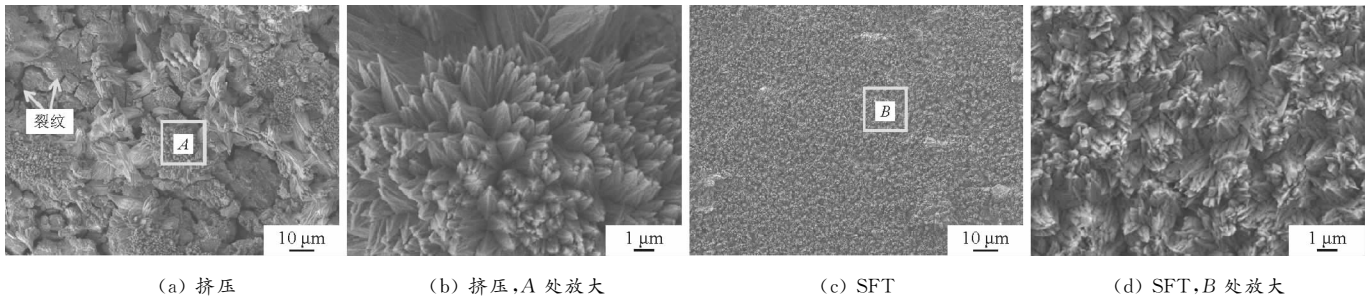


图 11 两种方法加工合金的腐蚀产物 SEM 图

Fig.11 SEM images of corrosion products of as-extruded and SFT alloys

11c 可以看出，挤压和 SFT 合金表面都有腐蚀产物，但腐蚀程度不同。挤压合金的表面腐蚀严重，腐蚀产物粗大而分布不均，大量的腐蚀产物堆积在腐蚀坑中且存在大量的孔洞和裂纹；而 SFT 合金的表面腐蚀产物较为细小且分布均匀，表面无大裂纹和孔洞，说明该合金的腐蚀更倾向于均匀腐蚀。由图 11b 和图 11d 可知，挤压合金的腐蚀产物粗大且疏松，而 SFT 合金的腐蚀产物细小且致密。在 NaCl 溶液中，由于 Cl^- 的穿透性比较强，能够透过疏松的腐蚀产物层到达基体表面，从而进一步腐蚀合金^[30]。另外，由于合金表面较多腐蚀产物的堆积，导致压应力集中，超过临界值后会在合金表面形成裂纹及孔洞，为 Cl^- 的腐蚀提供渗透通道^[34]。因此，SFT 合金的腐蚀产物较致密且细小均匀，可有效阻碍 Cl^- 对合金的进一步腐蚀，提高合金的耐蚀性。

图 12 为挤压和 SFT 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h 后去除腐蚀产物后的 SEM 图。从图 12a 和

图 12c 可知，合金均发生点蚀，SFT 合金的局部点蚀面积较挤压合金小。点蚀区均发生在 Mg_2Sn 相和 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 相附近的区域，即腐蚀坑主要分布在第二相周围，且腐蚀坑的数量随第二相的增加而增加^[35]。由图 3 和图 4 可知，挤压合金的第二相体积分数较高，合金的电偶腐蚀效应较显著，因此挤压合金的腐蚀坑面积较大。局部腐蚀是 Mg 合金在含 Cl^- 的溶液中最常见的腐蚀形式，根据经典的点蚀机理， Cl^- 可以穿透表面氧化膜进一步腐蚀基体，促进腐蚀进行^[30,36]。从图 12b 和图 12d 可以看出，挤压合金呈现出全面腐蚀形貌，但 SFT 合金表面仍有一部分基体未被腐蚀，因此 SFT 合金的耐蚀性较好。进一步观察发现，SFT 合金未腐蚀的 Mg 基体上有细小的孔洞，这是因为腐蚀产物膜具有多孔性，不能有效地阻止 Cl^- 进一步腐蚀，因此在表面形成细小的孔洞^[37]，SFT 合金的腐蚀坑较小且致密，可以抑制镁基体的溶解，以上结果表明，SFT 合

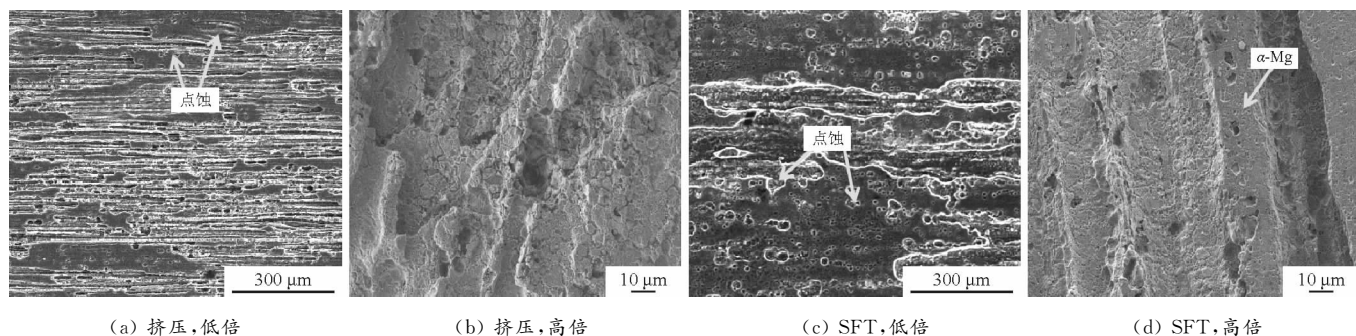


图 12 两种方法加工合金去除腐蚀产物后的 SEM 形貌

Fig.12 SEM images of alloys after removal of corrosion products

金有较好的耐蚀性。

由失重测试、电化学试验以及对腐蚀形貌的观察可知, SFT 后合金的耐腐蚀性得到了显著提高。根据电位差以及文献[38]报道, Mg_2Sn 和 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 由于电位较高充当阴极, $\alpha\text{-Mg}$ 基体充当阳极, 二者在腐蚀中形成电偶腐蚀。本研究中 SFT 合金较好的耐腐蚀性主要是由于合金细小的晶粒尺寸以及低体积分数的第二相共同导致。一方面, 与挤压合金相比, SFT 合金较小的晶粒尺寸相当于较高的晶界密度, 可以提供腐蚀反应的位置节点, 促进合金表面氧化膜的形成, 从而快速地形成保护层, 减少腐蚀的进一步发生; 另一方面, 晶界密度的增加有助于通过降低压应力来减少氧化物和金属表面的失配度, 从而减少表面氧化物裂纹的产生[39]。另外, 第二相的形貌、分布及数量等也会对合金的腐蚀性能产生影响。不连续的第二相作为电偶腐蚀的阴极, 在一定程度上会加速 Mg 基体的腐蚀, 因此减少第二相金属间化合物的数量有助于提高合金的耐蚀性[6], 相反, 过多的第二相会导致更多的电偶腐蚀位点, 从而降低耐蚀性。由图 3 和图 4 可知, SFT 合金的第二相体积分分数明显减少, 因此电偶腐蚀减弱, 有助于腐蚀速率的降低。研究表明, Mg-Sn 合金的腐蚀速率随 Mg_2Sn 相体积分数的增加而增大, 随 Sn 在 Mg 基体中的溶解而减小[40]。SFT 合金第二相的均匀分布, 导致在腐蚀过程中合金形成了较为致密的氧化膜, 从而抑制镁基体的进一步溶解, 提高了合金的耐蚀性。

3 结 论

(1) 挤压 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金的显微组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体、 Mg_2Sn 相和 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 相组成。经过 SFT 处理后, 其晶粒尺寸由 $12\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $1.34\text{ }\mu\text{m}$ 。第二相尺寸明显细化、弥散分布且相的体积分分数减少, SFT 合金从表面到内部逐渐形成了厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的梯度微米层。

(2) SFT 加工 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金显示了优异的

力学性能, 其屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别为 181 MPa 、 366 MPa 和 18.1% 。与挤压合金相比, 其屈服强度和极限抗拉强度分别提高了 2.8% 和 16.2% , 合金优异的力学性能主要与晶粒细化和孪晶强化有关。

(3) 挤压和 SFT 加工的 Mg-7Sn-5Zn-3Al 合金经浸泡和电化学测试结果表明, 相比挤压合金, SFT 合金的平均腐蚀速率和腐蚀电流密度分别降低为 4.51 mm/a 和 $197.2\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。合金的耐蚀性提高主要与晶粒细化、第二相体积分数的减少以及弥散分布有关。

参 考 文 献

- [1] 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 alpha phase by addition of a trace amount of Ti[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 736-745.
- [2] ORLOV D, RALSTON K D, BIRBILIS N, et al. Enhanced corrosion resistance of Mg alloy ZK60 after processing by integrated extrusion and equal channel angular pressing[J]. Acta Materialia, 2011, 59(15): 6 176-6 186.
- [3] LIU R L, HURLEY M F, KVRAN A, et al. Controlling the corrosion and cathodic activation of magnesium via microalloying additions of Ge[J]. Scientific Reports, 2016(6): 28 747.
- [4] WU S X, WANG S R, WANG G Q, et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of magnesium alloy bone plate treated by high-energy shot peening[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1 641-1 652.
- [5] LV J L, LUO H Y. Effect of surface burnishing on texture and corrosion behavior of 2024 aluminum alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235(22): 513-520.
- [6] HUO W T, ZHANG W, LU J W, et al. Simultaneously enhanced strength and corrosion resistance of Mg-3Al-1Zn alloy sheets with nano-grained surface layer produced by sliding friction treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 720: 324-331.
- [7] ZHANG Y S, WEI Q M, NIU H Z, et al. Formation of nanocrystalline structure in tantalum by sliding friction treatment[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 45: 71-75.
- [8] CHEN Y X, YANG Y Q, FENG Z Q, et al. Microstructure, microtexture and precipitation in the ultrafine-grained surface layer of an Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by sliding friction treatment[J].

- Materials Characterization, 2017, 123: 189-197.
- [9] LIU C Q, CHEN X H, ZHANG W, et al. Microstructure, creep behavior and corrosion resistance in the ultrafine-grained surface layer of Mg-6Zn-0.2Y-0.4Ce-0.5Zr alloy processed by surfacing friction treatment [J]. Materials Science and Engineering, 2020, A776: 138 995.
- [10] YE L, ZHUANG Y L, ZHAO D S, et al. Transmission electron microscopy investigations of the microstructures in rapidly solidified Mg-Sn ribbons[J]. Micron, 2018, 115: 1-6.
- [11] DEV A, NASKAR N, KUMAR N, et al. A systematic investigation of secondary phase dissolution in Mg-Sn alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(4): 725-737.
- [12] ZHAO C Y, PAN F S, ZHAO S, et al. Preparation and characterization of as-extruded Mg-Sn alloys for orthopedic applications [J]. Materials and Design, 2015, 70: 60-67.
- [13] HASANIG H, MAHMUDI R. Tensile properties of hot rolled Mg-3Sn-1Ca alloy sheets at elevated temperatures[J]. Materials and Design, 2011, 32(7): 3 736-3 741.
- [14] PAN H C, REN Y P, FU H, et al. Recent developments in rare-earth free wrought magnesium alloys having high strength: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 321-331.
- [15] HA H Y, KANG J Y, KIM S G, et al. Influences of metallurgical factors on the corrosion behaviour of extruded binary Mg-Sn alloys [J]. Corrosion Science, 2014, 82: 369-379.
- [16] BI G L, XU Z C, JIANG J, et al. High-speed impact behavior and microstructure evolution of an extruded Mg-7Sn-5Zn-3Al alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29: 6 427-6 438.
- [17] BAKHSHESHI H R, ABDUL M R, IDRIS M H, et al. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca- x Zn alloys[J]. Corrosion Science, 2012, 64: 184-197.
- [18] CAO F Y, SHI Z M, SONG G L, et al. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X = Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 60-97.
- [19] WANG X J, CHEN Z N, REN J, et al. Corrosion behavior of as-cast Mg-5Sn based alloys with In additions in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2019, 164: 108 318.
- [20] DONG L L, AHANGARKANI M, ZHANG W, et al. Formation of gradient microstructure and mechanical properties of hot-pressed W-20%Cu composites after sliding friction severe deformation[J]. Materials Characterization, 2018, 144: 325-335.
- [21] HUGHES D A, HANSEN N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms[J]. Acta Materialia, 1997, 45(9): 3 871-3 886.
- [22] ARMSTRONG R W, DOUTHWAITE R M. Hall-Petch basis for assessing alloy strengthening[J]. Mrs Proceedings, 1994, 362: 41-47.
- [23] GONG X, FAN J L, DING F, et al. Microstructure and highly enhanced mechanical properties of fine-grained tungsten heavy alloy after one-pass rapid hot extrusion[J]. Materials Science and Engineering, 2011, A528(10-11): 3 646-3 652.
- [24] 卢柯. 梯度纳米结构材料[J]. 金属学报, 2015, 51(1): 1-10.
- [25] WU X L, JIANG P, CHEN L, et al. Extraordinary strain hardening by gradient structure[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(20): 7 197-7 201.
- [26] LU K, LU L, SURESH S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale[J]. Science, 2009, 324(5 925): 349-352.
- [27] BI G L, HAN Y X, JIANG J, et al. Microstructure and mechanical properties of an extruded Mg-Dy-Ni alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A760: 246-257.
- [28] CUI Z Y, GE F, LIN Y, et al. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate [J]. Electrochimica Acta, 2018, 278: 421-437.
- [29] WU L Y, LI H T. Effect of selective oxidation on corrosion behavior of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 238-248.
- [30] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1 087-1 094.
- [31] CHELLIAH N M, PADAIKATHAN P, KUMAR R. Evaluation of electrochemical impedance and biocorrosion characteristics of as-cast and T4 heat treated AZ91 Mg-alloys in Ringer's solution [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(1): 134-143.
- [32] QUEVEDO M C, GALICIA G, MONDRAGON R M, et al. Role of turbulent flow seawater in the corrosion enhancement of an Al-Zn-Mg alloy: An electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of oxygen reduction reaction (ORR)[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018, 7(2): 149-157.
- [33] FENG Y J, WEI L, CHEN X B, et al. Unexpected cathodic role of Mg₄₁Sm₅ phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108 133.
- [34] ZHAO C Y, PAN F S, PAN H C. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of as-extruded Mg-Sn-Ca alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26 (6): 1 574-1 582.
- [35] LIU X B, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Influences of the quantity of Mg₂Sn phase on the corrosion behavior of Mg-7Sn magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(5): 2 582-2 590.
- [36] PARK K C, KIM B H, KIMURA H, et al. Microstructure and corrosion properties of Mg- x Sn-5Al-1Zn ($x = 0, 1, 5$ and 9, mass%) alloys[J]. Materials Transactions, 2010, 51(3): 472-476.
- [37] LIANG M J, WU C, MA Y, et al. Influences of aggressive ions in human plasma on the corrosion behavior of AZ80 magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2020, C119: 111 521.
- [38] 张建新, 高爱华, 郭学锋, 等. Mg- x Sn-2Al-1.5Zn-0.8Sn ($x = 3, 5, 8$) 合金的组织与性能[J]. 稀有金属, 2014, 38(6): 967-972.
- [39] RALSTON K D, BIRBILIS N. Effect of grain size on corrosion: A review[J]. Corrosion Science Section, 2010, 66(7): 319-324.
- [40] CAIN T W, GLOVER C F, SCULLY J R. The corrosion of solid solution Mg-Sn binary alloys in NaCl solutions[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 564-575.