1

# 先进镁合金材料

# Mn 对不同纯度 Mg-Al 合金组织与性能影响的研究

吴雄<sup>1</sup>, 刘洪旭<sup>1</sup>, 敬学锐<sup>1</sup>, 佘加<sup>1,2\*</sup>, 汤爱涛<sup>1,2</sup>, 张丁非<sup>1,2</sup>, 章建跃<sup>3</sup>

(1.重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044; 2.国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044; 3.俄亥俄州立大学 材料学院与工程系,俄亥俄州 哥伦布市 43210,美国)

摘要:目的 探讨 Mn 添加对高杂质含量镁制备镁合金 Mg-Al-xMn 性能的影响,并对比高杂质镁与工业纯镁 制备的同成分 Mg-6Al-1Mn 合金的性能差异。方法 通过熔炼和挤压方法制备 4 种不同成分的 Mg-Al-xMn 合 金 (AM 合金),通过金相显微镜 (OM)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)等对合金的微 观组织进行了表征。采用万能力学试验机测试了合金的力学性能,并通过析氢实验、浸泡失重实验和电化 学实验等手段评估了合金的耐腐蚀性能,同时利用 SEM 表征了合金腐蚀后的形貌。结果 在高杂质镁制备 的镁合金中,AM61 合金由于形成了弥散分布的 Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相,表现出最细小的微观组织和最佳的力学性能, 此外,Mn 吸收了 Fe 元素并形成了 Al-Fe-Mn 化合物,该合金的耐腐蚀性能也显著提升,在 3.5% (质量分 数) NaCl 溶液中浸泡 24 h 后腐蚀速率为 3.87 mm/a,较 Mg-6Al 合金的(129.74 mm/a)提高约 33 倍。最终, 高杂质镁和工业纯镁制备的 AM61 合金微观结构和综合性能十分接近。结论 Mn 元素能够改善由高杂质含 量纯镁所制备的 Mg-Al 合金的微观结构和力学性能,并显著提高其腐蚀性能至接近甚至达到工业纯镁制备 合金的水平。这表明通过合理添加 Mn,可以有效提升高杂质镁的工程应用潜力。

关键词:镁合金;杂质含量;微观组织;力学性能;腐蚀

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2024.11.001

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2 文献标志码: A 文章编号: 1674-6457(2024)11-0001-09

### Effect of Mn on the Microstructure and Properties of Mg-Al Alloys of Different Purity

WU Xiong<sup>1</sup>, LIU Hongxu<sup>1</sup>, JING Xuerui<sup>1</sup>, SHE Jia<sup>1,2\*</sup>, TANG Aitao<sup>1,2</sup>, ZHANG Dingfei<sup>1,2</sup>, ZHANG Jianyue<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. National Engineering Research Center for Mg Alloys, Chongqing 400044, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus OH 43210, USA)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the effect of Mn on the properties of Mg-Al-xMn alloys prepared from high impurity Mg, and compare the property differences between Mg-6Al-1Mn alloys of the same composition prepared from high impurity Mg and commercial pure Mg. Four different compositions of Mg-Al-xMn alloys (AM alloys) were prepared by melting and extrusion. The microstructure of the alloys was characterized with optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties of the alloys were tested with a universal testing machine. The

Received: 2024-09-09

收稿日期: 2024-09-09

**基金项目:**国家自然科学基金(52471117)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52471117)

**引文格式:** 吴雄, 刘洪旭, 敬学锐, 等. Mn 对不同纯度 Mg-Al 合金组织与性能影响的研究[J]. 精密成形工程, 2024, 16(11): 1-9.

WU Xiong, LIU Hongxu, JING Xuerui, et al. Effect of Mn on the Microstructure and Properties of Mg-Al Alloys of Different Purity[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2024, 16(11): 1-9.

<sup>\*</sup>通信作者(Corresponding author)

corrosion resistance of the alloys was evaluated through hydrogen evolution tests, weight loss immersion tests, and electrochemical experiments, and the alloy morphology after corrosion was characterized by SEM. Among the Mg alloys prepared from high impurity Mg, the AM61 alloy showed the finest microstructure and the best mechanical properties due to the formation of the dispersive Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> phase. Additionally, the corrosion resistance of the alloy was significantly improved by the formation of Al-Fe-Mn compounds from the combination of Mn and Fe. The corrosion rate of AM61 alloy was 3.87 mm/a after 24 h immersion in 3.5wt.% NaCl solution, which was about 33 times lower than that of Mg-6Al alloy (129.74 mm/a). Ultimately, the microstructure and overall properties of AM61 alloys prepared from high impurity and commercial pure magnesium were very similar. Mn can refine the microstructure and enhance the mechanical properties of Mg-Al alloys prepared from high impurity Mg and significantly improve their corrosion resistance. The corrosion rate approaches or even matches that of alloys prepared from commercial pure Mg. This indicates that through appropriate Mn addition, the engineering application potential of high impurity Mg can be effectively enhanced.

KEY WORDS: Mg alloys; impurity content; microstructure; mechanical properties; corrosion

镁(Mg)及其合金由于其低密度和高比强度的 特点,在汽车、航空航天和 3C 行业等领域得到越来 越多的应用<sup>[1-3]</sup>。然而,较差的耐腐蚀性能仍是限制 镁合金广泛应用的关键问题<sup>[4-7]</sup>。由于 Mg 的标准电 极电位较低,镁合金因具有较高的电位杂质,如铁 (Fe)、镍(Ni)、铜(Cu)等杂质元素以及第二相, 而极易作为局部阴极的存在,迅速恶化镁合金的耐腐 蚀性能。这些杂质元素在镁基体中的极限固溶度极 低,当这些杂质含量低于固溶度时,对合金腐蚀速率 影响不大。但是,若杂质含量超过极限固溶度,这些 杂质元素会在镁基体中形成孤立的微粒,引起严重的 电偶腐蚀<sup>[8-12]</sup>。尤其是 Fe 元素,即使少量存在也会严 重降低镁合金的耐腐蚀性能。有研究表明,当 Fe 元素 含量(质量分数)超过160×10<sup>-6</sup>时,镁的腐蚀速率会 急剧上升,因此工业用镁必须严格控制 Fe 的浓度[13-14]。 然而,由于 Fe 元素极易在实际生产和加工过程中被 吸收,可能导致纯镁原料中出现高杂质含量的问题, 这类材料往往因极差的耐腐蚀性能而被废弃,因此目 前许多研究都集中在如何有效较低降低杂质元素对 Mg 腐蚀性能的有害影响方面<sup>[15-16]</sup>。

已有诸多研究表明,向镁合金中添加合金元素能 够显著改善其耐蚀性能,尤其是 Mn 元素的引入具有 显著的作用<sup>[17-19]</sup>。虽然 Mn 在 Mg 中固溶度较低,极 限固溶度为 2.2%(质量分数),但是研究表明,即使 添加微量的 Mn 元素,也能显著降低 Fe 在镁合金溶 体中的溶解度,中和 Fe 对镁合金耐蚀性的有害影响。 Fe 的腐蚀极限与 Mn 含量密切相关,腐蚀速率取决于 Fe 含量与 Mn 含量的比值,添加 Mn 元素、调整 Fe/Mn 比来形成复杂的 Mg-Fe-Mn 或 Al-Fe-Mn 金属间化合 物可以有效去除镁合金熔体中存在的 Fe 杂质<sup>[20-21]</sup>。

Yang 等<sup>[22]</sup>研究了工业纯 Mg 和 Mg-6Mn 合金在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为,发现在 Mg-6Mn 合金中,Fe 杂质掺入 Mn 中形成了具有更强阴极活性的 Mn-Fe 相,从而提高了合金的耐蚀性。除了提高 镁合金耐腐蚀性能外, Mn 也能改善镁合金的力学性

能<sup>[23-24]</sup>。如在 Mg-Al 系合金中,微量 Mn 元素的添加 能形成 Al-Mn 第二相,细化合金的组织,使合金的 力学性能得到提升<sup>[25]</sup>。因此,对于高杂质含量的镁原 料,添加 Mn 元素可以使杂质元素与 Mn 结合形成稳 定化合物,从而减少镁基体中游离杂质的存在,同时 提高合金的力学性能和耐腐蚀性能,有望解决限制其 广泛应用的难题。

为此,本文以高杂质镁作为原材料,以商业上使 用广泛的 Mg-6Al 合金体系为基础,通过添加不同 Mn 元素含量,设计出一系列 Mg-6Al-xMn 合金(x=0、 0.5、1,质量分数,下同),同时使用工业纯镁作为 原材料,制备相同成分 Mg-6Al-1Mn 合金,研究了 4 种合金的显微组织、力学性能和耐腐蚀性能,分析 了 Mn 元素添加对 Mg-6Al 合金的影响,并对比了 2 种不同纯镁原料制备出的 Mg-6Al-1Mn 合金间性能 的差距。

### 1 实验

### 1.1 材料

本文以高杂质含量纯镁和市面上常用的工业纯 镁(≥99.90%)分别作为纯镁原料,以纯 Al、Mg-3Mn 作为中间合金原料,在电阻炉中通入 CO<sub>2</sub>和 SF<sub>6</sub>混合 保护气氛后,在 740 ℃下熔化制备得到 4 种 Mg-6AlxMn 合金(AM 合金)铸锭。随后将铸锭在 350 ℃下 进行挤压,获得的挤压比为 28.2 的 ¢16 mm 的棒材。 为便于描述,将制备出的合金材料进行命名,将高杂 质含量纯镁(High Impurity Mg)称为"HI",将工业 纯镁(Commercial Mg)称为"CM",合金具体成分设 计及命名如表 1 所示。

### 1.2 方法

采用 Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)对高杂质镁原料和 4 种 AM 合金中常见 杂质元素含量进行检测。采用 OLYMPUS OLS4000

Tab.1 Composition design and nomenclature of AM alloy						
Alloys	Abbreviation	Mg material	w(Al)/wt.%	w(Mg)/wt.%		
HI-Mg-6Al	HI-Mg-6Al	High impurity Mg	6	0		
HI-Mg-6Al-0.5Mn	HI-AM605	High impurity Mg	6	0.5		
HI-Mg-6Al-1Mn	HI-AM61	High impurity Mg	6	1		
CM-Mg-6Al-1Mn	CM-AM61	Commercial Mg	6	1		

AM合全成分设计及命名 耒 1

金相显微镜观察合金的微观组织,腐蚀剂为苦味酸。 采用 Rigaku D/max 2500PC X 射线衍射仪进行物相分 析。采用带能谱仪的 JEOL JSM-7800F 场发射扫描电 镜观察样品微观形貌并进行元素分析。

采用 CMT5105 万能力学试验机对合金进行室温 拉伸、压缩力学性能测评。根据 GB/T 228.1-2021, 将材料加工成矩形截面标准拉伸试样,标距长度为 25 mm、宽度为 6 mm、厚度为 3 mm。压缩试样为圆 柱体状,直径为8mm,高12mm。拉伸、压缩实验 速率设定为2 mm/min,每种成分合金取3个平行试 样,测试后取平均值。

采用浸泡失重法和析氢法对合金进行耐腐蚀性 测试。利用线切割法将合金制备成 10 mm×10 mm× 2 mm 的试样, 在 3.5% (质量分数, 下同) NaCl 水 溶液中浸泡 24 h, 浸泡前后在精度为 0.1 mg 的电子 天平上称重并计算得到腐蚀速率。将试样用环氧树脂 密封至只裸露出1 cm<sup>2</sup>的面积,放置于盛有3.5% NaCl 水溶液的析氢装置中,测定试样 72 h 的析氢量。

采用 Gamry Interface 1010E 电化学工作站在 3.5% NaCl 水溶液中依次测试合金的开路电位、电化 学阻抗谱和动电位极化曲线。待测试样露出1 cm<sup>2</sup>的 圆形工作面,铂电极和甘汞电极分别作为辅助电极和 参比电极。在 100 000~0.1 Hz 的频率范围内进行 EIS 测试,信号幅值设定为10mV,随后,使用 Zview 软 件对 EIS 数据进行拟合分析,动电位极化曲线测试扫 描范围为-0.4~0.6 V,扫描速率为1mV/s。

#### 2 结果与讨论

4 种合金和原材料中杂质含量的检测结果如表 2 所示。对比 AM 合金及原料的杂质元素含量可以发 现,工业纯镁制备的 AM61 合金杂质元素最低,其中 Fe 含量 (质量分数,下同) 仅为  $12 \times 10^{-6}$ 。而高杂质 '镁原料中 Fe 含量高达 522×10<sup>-6</sup>,同时 Ni 和 Cu 元素

表 2 挤压态 AM 合金中常杂质元素含量 Tab.2 Common impurity element content in extruded

	AM all	wt.%	
Alloys	Fe	Ni	Cu
High impurity Mg	0.052 2	0.000 8	0.009 2
HI-Mg-6Al	0.035 2	0.000 6	0.003 6
HI-AM605	0.017 0	0.000 4	0.002 8
HI-AM61	0.008 5	0.000 5	0.002 6
CM-AM61	0.001 2	0.000 2	0.000 9

含量也偏高,分别为 8×10<sup>-6</sup> 和 92×10<sup>-6</sup>。经过熔炼制 备为合金后, HI-Mg-6Al 合金中仍含有大量的 Fe 元 素,为 352×10<sup>-6</sup>。当加入 Mn 元素后,合金中的杂质 元素含量开始降低,特别是 Fe 的含量, HI-AM61 合 金中仅为 85×10<sup>-6</sup>。为探究 Mn 元素加入后对高杂质 合金组织结构、力学性能及耐腐蚀性能的影响,本文 开展一系列实验,并对结果进行分析讨论。

#### 2.1 微观结构

图 1 为挤压态 AM 合金的金相显微组织(Optical Microscopy, OM), 4种合金均呈现典型的等轴晶结 构。对比3种由高杂质镁制成的AM合金可以发现, 晶粒尺寸随 Mn 含量的增加而不断细化。此外,由不 同纯镁原材料制备的 HI-AM61 合金与 CM-AM61 合 金平均粒度差距很小,且组织结构十分相似,可以推 测高杂质含量对合金组织的影响不大。利用截线法统 计后可知, HI-Mg-6A1、HI-AM605、HI-AM61 和 CM-AM614种合金的平均晶粒尺寸依次为8.9、4.9、 3.9、4.0 µm。OM 结果表明, Mn 元素的加入能够有 效细化合金的晶粒尺寸,而高杂质镁与工业纯镁制备 出的 AM61 合金组织基本一致, 无显著差异。

采用 X 射线衍射法(X-ray Diffraction, XRD) 对4种合金的物相组成进行分析,结果如图2所示。 Mg-6Al 合金的相组成主要为 α-Mg 和 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相。 加入 Mn 元素后, AM 合金中开始出现 Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相, Mg17Al12相对应的峰强显著降低。有研究报道,添加 Mn 后, Mg-Al 系合金中的 Mn 会优先与 Al 结合形成 Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相,高熔点的 Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相优先析出并富集在 α-Mg 相前沿,并能够有效钉扎 α-Mg 相,阻碍其生 长,从而细化合金的显微组织<sup>[26]</sup>。结合金相组织可以 推测,Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相的形成确实能够有效细化 AM 合金 的微观组织。此外,对比 HI-AM61 和 CM-AM61 可 以发现, 两者的 XRD 谱图波形相似, 波峰位置相近, 波峰高度接近且析出相大致相同,由此可以推断出 AM61 合金中杂质元素含量对相组成的影响也极小, 可以忽略。

图 3 为使用 5% (质量分数) 硝酸酒精处理后的 AM 合金的 SEM 图和对应的 EDS 能谱,表 3 为图 3 中各点的 EDS 点扫结果。对于高杂质镁制备的 Mg-6Al合金,其镁基体上分布着大片网状共晶组织, 结合 XRD 和 EDS 可以推测其成分为共晶 Mg17Al12 相,添加 Mn 元素后,合金中大片网状共晶组织消失,



图 1 挤压态 AM 合金金相组织 Fig.1 OM of extruded AM alloys



图 2 挤压态 AM 合金 XRD 衍射图谱 Fig.2 XRD diffraction patterns of extruded AM alloys

变为弥散分布的颗粒状第二相,结合 XRD 和 EDS 推测这些第二相成分中较大的颗粒相为 Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> 相,细小分散的为 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相。Mn 含量的增加使合金中颗粒状第二相含量增加,对比不同原料制备出的 AM61 合金,两者的组织结构类似。此外,EDS 点扫描结果表明,添加 Mn 元素后,在部分 Al-Mn 第二相中能够检测到 Fe 元素的存在。进一步放大分析可知,在 HI-AM61 合金的 Al-Mn 相中出现了明显的 Fe 元素富集,表明其形成了 Al-Mn-Fe 类化合物,而在 CM-AM61 合金中则没有检测到这一现象。结合 ICP 中 Fe 杂质含量的降低,合理推测在添加 Mn 元素后,高杂质镁合金中大部分的 Fe 杂质与 Mn 形成 Mn-Fe 类化合物,其中部分在熔炼过程中沉淀被分离出去,还有一部分留在熔体中作为金属间化合物被保留下来。



CM-AM61; e) magnified view and EDS spectrum of the yellow boxed area in c; f) magnified view and EDS spectrum of the yellow boxed area in d

表 3 图 3 中各点的 EDS 点扫结果							
Tab.3 EDS results of each point in Fig.3							
Alloys	Position	w(Mg)/ wt.%	w(Al)/ wt.%	w(Mn)/ wt.%	w(Fe)/ wt.%		
	А	70.9	29.1	—	—		
HI-Mg-6AI	В	95.7	4.3	—	—		
HI-AM605	С	6.1	32.5	61.4	—		
	D	84.4	15.6	—	—		
	Е	8.6	29.5	52.9	9.0		
HI-AM61	F	2.1	34.0	59.9	4.0		
	G	3.2	35.0	61.7	—		
CM-AM61	Н	4.4	37.0	58.6	_		
	Ι	4.5	37.1	58.4	_		

2.2 力学性能

图4为挤压态AM合金室温下拉伸和压缩力学性 能曲线。统计后的具体力学性能数据如表 4 所示。在 图 4a 中可以看出, 添加 Mn 后, Mg-6Al 合金的拉伸 屈服强度(Tensile Yield Strength, TYS)和抗拉强度 (Ultimate Tensile Strength, UTS)均显著提升且断裂 伸长率(Fracture Elongation, FE)得以保持。随着 Mn 的继续添加, 拉伸性能基本保持不变。对于压缩 性能而言,随 Mn 含量的增加,压缩屈服强度 (Compressive Yield Strength, CYS) 不断提高, 拉 压屈服不对称性 ( $\sigma_{CYS}/\sigma_{TYS}$ ) 也随着 Mn 元素的添加 而得到明显改善。金相组织和 SEM 结果表明, Mn 元素的加入使 Mg-6Al 合金中原本网状共晶组织破 碎,形成大量弥散分布的颗粒状第二相,显著减轻网 状共晶组织对镁基体的割裂效应,,使合金的力学性 能得到明显提升。同时,形成的 Al<sub>s</sub>Mn<sub>5</sub>相能够有效 钉扎晶界,阻碍晶粒的长大,使合金晶粒组织得到细 化,从而同时提高了合金的强度和塑性。在3种高杂 质镁合金中,HI-AM61 合金力学性能最佳,其拉伸 屈服强度为 217 MPa, 抗拉强度为 310 MPa, 断裂伸 长率为 23.5%, 压缩屈服强度为 212 MPa,  $\sigma_{CYS}/\sigma_{TYS}$ 为 0.98。对比高杂质镁与工业纯镁制备的 AM61 合 金,两者的力学性能十分接近,没有本质性的区别, 且在某些力学性能指标上 HI-AM61 合金的参数甚至 更优于 CM-AM61 合金。

### 2.3 耐腐蚀性能

为验证 Mn 元素对高杂质镁合金耐腐蚀性能的影响,本研究首先采用析氢实验,将4种 AM 合金浸泡于 3.5% NaCl 溶液中 72 h,并对析氢量进行统计,结果如图 5a 所示。可以发现,HI-Mg-6Al 合金在浸泡初期就发生了剧烈的腐蚀反应,产生大量氢气,在浸泡 24 h 后,由于析氢量过大,不便于统计,故提前结束该组实验。相对于 HI-Mg-6Al 合金,在加入 Mn 元素后,AM 合金的析氢速率急剧降低,且随着增加



图 4 挤压态 AM 合金室温力学性能 Fig.4 Mechanical properties of extruded AM alloys: a) tensile properties; b) compressive properties

表 4 挤压态 AM 合金力学性能数据表 Tab.4 Mechanical properties of extruded AM alloys

Alloys	TYS/MPa	UTS/MPa	FE/%	CYS/MPa	$\sigma_{\rm CYS}/\sigma_{\rm TYS}$
HI-Mg-6Al	174	294	23.1	146	0.84
HI-AM605	212	310	23.9	197	0.93
HI-AM61	217	310	23.5	212	0.98
CM-AM61	217	306	25.5	203	0.94

Mn 元素的含量,析氢量进一步降低,对比 HI-AM61 合金与 CM-AM61 合金,两者析氢总量十分接近。进 一步将 4 种合金在 3.5% NaCl 溶液中进行 24 h 失重 浸泡实验,统计所得的失重腐蚀速率结果如图 5b 所 示。4 种合金整体腐蚀速率变化趋势与析氢实验结果 基本一致。不含 Mn 元素的 HI-Mg-6Al 合金腐蚀速率 高达 129.74 mm/a,HI-AM605 的腐蚀速率为 9.71 mm/a,而 HI-AM61 的腐蚀速率仅为 3.87 mm/a, 与未添加 Mn 元素的样品相比,耐蚀性提高了约 33 倍。同样,CM-AM61 的腐蚀速率为 3.26 mm/a,2类 AM61 合金表现出相当的耐蚀性。结果表明,当添加 一定量的 Mn 元素后,高杂质镁制备的 AM61 镁合金 耐蚀性能够达到与工业纯镁制备的同成分镁合金相 媲美的程度。



b 浸泡24h后的腐蚀速率

图 5 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能 Fig.5 Corrosion resistance of AM alloys in 3.5wt.% NaCl solution: a) hydrogen evolution volume after 72 h; b) corrosion rates after 24 h immersion

图 6 为 4 种 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中极化曲 线结果, 拟合的结果如表 5 所示。对于使用高杂质镁 制备的 3 种合金, 随着 Mn 元素的添加, 合金的自腐 蚀电位(*E*<sub>corr</sub>)正移且自腐蚀电流密度(*J*<sub>corr</sub>)也不 断减小,表明合金的腐蚀趋势减小,在 3 种合金中, HI-AM61 具 有 最 佳 的 短 期 耐 腐 蚀 性 能 。 对 比 HI-AM61 和 CM-AM61, 不难发现两者自腐蚀电流较 为接近,表明 2 种合金具有相似的腐蚀速率。



图 6 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线 Fig.6 Polarization curves of AM alloys in 3.5wt.% NaCl solution

表 5	AM 合金极化曲线拟合结果
Tab.5 Fitting res	ilts of polarization curves for AM alloys

8	I · · · · · ·	J.
Samples	$E_{\rm corr}/{\rm V}$	$J_{\rm corr}/(\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
SL-AM60	-1.33	513.7
SL-AM605	-1.35	201.5
SL-AM61	-1.27	133.8
CM-AM61	-1.44	149.6

图 7 为 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻 抗谱测试结果,其中图 7a 为 Nygusit 图,图 7b~c 为 Bode 图。可以发现, 在测试的整个频率范围内 4 种 合金都呈现出2个容抗弧和1个感抗弧。高频区域的 容抗弧与电荷转移反应有关,中低频区域的容抗弧则 主要归因于腐蚀产物膜的生成,低频区感抗弧的出现 主要是与合金表面腐蚀产物脱落,表面所吸附的暂态 中间产物有关<sup>[27-29]</sup>。在 Nyqusit 图中,半圆直径越大 表明样品极化电阻越大。因此对于使用高杂质镁制备 的 3 种合金, HI-AM61 合金表现出最高的耐腐蚀性 能。对 EIS 数据进一步分析, 使用 Zview 软件对 Mg-Zn-Mn 合金的 EIS 数据采用如图 7d 所示的等效 电路模型进行拟合,其中 R<sub>s</sub>为溶液电阻, R<sub>f</sub>和 C<sub>f</sub>分 别表示腐蚀产物膜和对应的电容, R<sub>ct</sub>和 C<sub>dl</sub>分别表示 电荷转移电阻和双电层电容, n 值可以评估拟合的电 容器是否理想,  $R_L$  和 L 代表腐蚀过程中所吸附的中 间产物相关的电感和电感电阻。最终拟合后的参数如 表 6 所示。一般来说, 拟合结果中  $R_{\rm f}$ 和  $R_{\rm ct}$ 的值越大, 合金的耐蚀性能越好<sup>[30-31]</sup>。可以发现,随着 Mn 元素 的加入,合金的 R<sub>f</sub>和 R<sub>ct</sub>数值不断增大,由 HI-Mg-6A1 合金的 1.62 Ω·cm<sup>2</sup> 和 12.50 Ω·cm<sup>2</sup> 增大至 CM-AM61 合金的 60.81 Ω·cm<sup>2</sup> 和 29.13 Ω·cm<sup>2</sup>,表明 Mn 元素能 够有效提高 AM 合金的耐蚀性。同时 CM-AM61 合金 表现出最好的耐蚀性, HI-AM61 表现出与 CM-AM61 接近的腐蚀性能,与上述腐蚀实验结果一致。

图 8 为 4 种 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的宏观腐蚀形貌和微观腐蚀形貌。可以发现, HI-Mg-6Al 在浸泡过程中发生了剧烈的腐蚀反应,24 h 后合金近乎全部被腐蚀,已失去基本形态。添加少 量 Mn 元素后,HI-AM605 合金能够保持基本完整的 形态,但样品表面出现大量呈片状分布的腐蚀坑,腐 蚀较为严重。进一步增加 Mn 元素含量,HI-AM61 合金在浸泡 24 h 后表面腐蚀坑数量急剧减少,部分 区域仍有明显金属光泽。与高杂质镁原料制备的 AM 合金相比,工业纯镁所制备的 AM61 合金腐蚀后样品 表面腐蚀坑数量更少,但 2 种 AM61 合金无显著性差 异,腐蚀情况接近。

上述腐蚀相关实验表明,高含量 Fe 杂质确实会显著恶化镁合金的耐腐蚀性能,HI-Mg-6Al 合金中 Fe 含量高达 352×10<sup>-6</sup>,这导致该合金在长时间浸泡实 验和短时间电化学性能测试中均表现出极高的腐蚀



图 7 AM 合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 Fig.7 EIS of AM alloys in 3.5 wt.% NaCl solution: a) Nyquist plots; b) phase angle-frequency plots; c) |Z|-frequency plots; d) equivalent electrical circuit models

表 6 AM 合金 EIS 拟合参数 Tab.6 EIS fitting results for AM alloys

Samples	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$C_{\rm f}/(10^{-6} {\rm F} \cdot {\rm cm}^{-2})$	п	$R_{\rm f}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$C_{\rm dl}/(10^{-6} {\rm F} \cdot {\rm cm}^{-2})$	n	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$L/(\mathrm{H}\cdot\mathrm{cm}^2)$	$R_{\rm L}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$
SL-AM60	7.34	1452.90	0.98	1.62	56.5	0.84	12.50	10.00	37.08
SL-AM605	7.55	17.82	0.91	37.92	617.5	0.92	14.82	11.54	5.79
SL-AM61	6.68	15.99	0.91	49.18	3469.6	0.94	20.15	18.72	2.17
CM-AM61	10.66	16.06	0.91	60.81	536.5	0.98	29.13	20.22	5.09



图 8 AM 合金在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的宏观腐蚀形貌(a-d)和微观腐蚀型形貌(e-h) Fig.8 Macroscopic corrosion morphology (a-d) and microscopic corrosion morphology of AM alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 24 hours

速率。这种耐蚀性极差的材料无法用于实际工程应 用。由于 Fe 的电位比 Mg 的更正,当 Fe 杂质以微小 颗粒形式存在于镁合金中时,会形成微小的电化学电 池,从而加速周围镁基体的阳极溶解,导致局部腐蚀。 添加一定量的 Mn 元素可以有效解决这一致命问题。 对于 Mg-Al 系合金,在熔炼过程中,Mn 元素能够净 化熔体,使合金中杂质元素大幅减少。此外,SEM 和 EDS 结果表明,部分残留的单质 Fe 杂质能够通过 与 Mn 形成 Al-Fe-Mn 化合物的形式被吸收,从而显 著减弱单质 Fe 对镁合金耐腐蚀性能的不利影响。最 终,高杂质镁制备的 AM61 合金达到了与工业纯镁制 备的 AM61 合金接近的耐腐蚀性能,提升了高杂质镁 的工业应用价值。

## 3 结论

通过对高杂质镁制备的 Mg-6Al-xMn(x=0、0.5、 1)合金进行微观组织表征、力学性能测试和耐腐蚀 性能评估,并与工业纯镁制备的同成分 AM61 合金进 行对比,本文得出以下结论:

1) 微观组织改善。在 Mg-6Al 合金中,加入 Mn 元素能够有效破碎网状共晶组织,形成弥散分布的新 第二相。这一变化有助于细化晶粒,改善 Mg-6Al 合 金的微观组织并显著提升合金力学性能。

2) 耐腐蚀性能提升。通过添加 Mn 元素,高杂 质镁制备的 Mg-6Al 合金在熔炼过程中实现了熔体的 净化。此外,在镁基体中, Mn 元素与 Fe 杂质元素形 成稳定的 Al-Fe-Mn 化合物,显著降低了游离 Fe 的存 在。具体而言,HI-AM61 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸 泡 24 h后的腐蚀速率为 3.87 mm/a,相比于 HI-Mg-6Al 合金(129.74 mm/a),提高约 33 倍,耐腐蚀性能大 幅度改善。

3)综合性能接近工业标准。通过合理添加 Mn, 高杂质镁制备的 AM61 合金在微观结构、力学性能和 耐腐蚀性能方面,已接近或达到与工业纯镁制备的 AM61 合金的水平,显示出其在实际应用中的潜力。

### 参考文献:

- 余琨,黎文献,李松瑞.变形镁合金材料的研究进展
   [J].轻合金加工技术,2001,29(7):6-9.
   YUK, LIWX, LISR. The Research and Developments of Wrought Magnesium Alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2001, 29(7): 6-9.
- [2] YANG Y, XIONG X M, CHEN J, et al. Research Advances of Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide in 2022[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(8): 2611-2654.
- [3] 谭军,王芳磊,蒋斌,等. 镁合金结构材料应用现状 与展望[J]. 自然杂志, 2023, 45(2): 93-105.

TAN J, WANG F L, JIANG B, et al. Application Status and Prospects of Magnesium Alloy Structural Materials[J]. Chinese Journal of Nature, 2023, 45(2): 93-105.

- [4] HU T, OUYANG Y J, XIE Z H, et al. One-Pot Scalable in Situ Growth of Highly Corrosion-Resistant MgAl-LDH/MBT Composite Coating on Magnesium Alloy under Mild Conditions[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 92: 225-235.
- [5] LI Y Q, OUYANG Y J, FANG R, et al. A Nickel-Underlayer/LDH-Midlayer/Siloxane-Toplayer Composite Coating for Inhibiting Galvanic Corrosion between Ni Layer and Mg Alloy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132776.
- [6] LIU R J, XU D, LIU Y, et al. Enhanced Corrosion Protection for MAO Coating on Magnesium Alloy by the Synergism of LDH Doping with Deposition of 8HQ Inhibitor Film[J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30039-30048.
- [7] XU D, ZHUO Z, XIE Z H, et al. Preparing Corrosion-Resistant Layered Double Hydroxide Coating on Magnesium Alloy under Mild Condition[J]. Corrosion Science, 2024, 236: 112229.
- [8] LV S H, YANG Q, MENG F Z, et al. Characterizations on the Instantaneously Formed Ni-Containing Intermetallics in Magnesium Alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(8): 2991-2998.
- [9] SHU Y, PENG F, XIE Z H, et al. Well-Oriented Magnesium Hydroxide Nanoplatelets Coating with High Corrosion Resistance and Osteogenesis on Magnesium Alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2024, 12(8): 3292-3307.
- [10] 王益志. 杂质对高纯镁合金耐蚀性的影响[J]. 铸造, 2001, 50(2): 61-66.
  WANG Y Z. Influence of Impurities on the Anticorrosion of High Purity Magnesium Alloys[J]. Foundry, 2001, 50(2): 61-66.
- [11] YANG J J, BLAWERT C, LAMAKA S V, et al. Corrosion Inhibition of Pure Mg Containing a High Level of Iron Impurity in pH Neutral NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 222-237.
- [12] DUHAIME P, MERCILLE P, PINEAU M. Electrolytic Process Technologies for the Production of Primary Magnesium[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2002, 111(2): 53-55.
- [13] LI P Y, YU H J, CHEN S C, et al. Factors Affecting the Corrosion Resistance of Cast Magnesium Alloys[J]. Magnesium Technology 2003, 2003: 51-58.
- [14] HAN J W, BAEK U H, LEE B D, et al. Study of the Thermal Reduction Behavior of Dolomite by the Pidgeon Process[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2016, 54(2): 104-112.
- [15] WULANDARI W, BROOKS G, RHAMDHANI M, et al. Magnesium: Current and Alternative Production Routes [C]// In Proceedings of the Australasian Conference on Chemical Engineering, Adelaide, Australia, 2010: 1-11.

- [16] KIM J I, NGUYEN H N, YOU B S, et al. Effect of Y Addition on Removal of Fe Impurity from Magnesium Alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 355-360.
- [17] CHEN T, YUAN Y, LIU T T, et al. Effect of Mn Addition on Melt Purification and Fe Tolerance in Mg Alloys[J]. JOM, 2021, 73(3): 892-902.
- [18] 万朋,范晓明,胡寿玉,等. Fe 对镁合金性能的不良 影响及其对应措施[J]. 铸造设备研究, 2008(1): 11-14.
  WAN P, FAN X M, HU S Y, et al. Harmful Effect of Fe on Properties of Magnesium Alloy and Neutralizing Methods[J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2008(1): 11-14.
- [19] WANG J, YUAN Y, ZHANG Y, et al. A Method of Removal of Nickel Impurity from Electrolytic Magnesium[J]. Vacuum, 2022, 203: 111310.
- [20] GANDEL D, BIRBILIS N, EASTON M, et al. Influence of Manganese, Zirconium and Iron on the Corrosion of Magnesium[J]. Proceedings of Corrosion & Prevention, 2010: 875-885.
- [21] 孙蓓,杨森,张志义,等.固溶冷却方式对 AM50 镁合金组织和耐蚀性能的影响[J].金属热处理,2014,39(5):85-90.

SUN B, YANG M, ZHANG Z Y, et al. Influence of Solution Treatment Cooling Ways on Microstructure and Corrosion Resistance of AM50 Magnesium Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(5): 85-90.

- [22] YANG L, HE S Z, YANG C, et al. Mechanism of Mn on Inhibiting Fe-Caused Magnesium Corrosion[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(2): 676-685.
- [23] ARHIN G, MA A B, JIANG J H, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Mg-Mn-RE Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 107744.
- [24] YIN D S, ZHANG E L, ZENG S Y. Effect of Zn on

Mechanical Property and Corrosion Property of Extruded Mg-Zn-Mn Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 763-768.

- [25] 陈阳, 吴震, 王金辉. Mg-Al-Mn 系镁合金的研究现状 与展望[J]. 材料导报, 2015, 29(S1): 433-435.
  CHEN Y, WU Z, WANG J H. Research Status and Prospect of Mg-Al-Mn Magnesium Alloys[J]. Materials Reports, 2015, 29(S1): 433-435.
- [26] 周桂斌, 刘子利, 刘希琴, 等. Mn对Mg-5Al镁合金腐 蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2012, 40(11): 12-17.
  ZHOU G B, LIU Z L, LIU X Q, et al. Effects of Mn Addition on Corrosion Resistance of Mg-5Al Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(11): 12-17.
- [27] CAO F Y, SHI Z M, HOFSTETTER J, et al. Corrosion of Ultra-High-Purity Mg in 3.5% NaCl Solution Saturated with Mg(OH)<sub>2</sub>[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 78-99.
- [28] MA Z Y. Friction Stir Processing Technology: A Review[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(3): 642-658.
- [29] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
  SONG G L. Corrosion and Protection of Magnesium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [30] CI W J, CHEN X H, DAI X, et al. Achieving Ultra-High Corrosion-Resistant Mg-Zn-Sc Alloys by Forming Sc-Assisted Protective Corrosion Product Film[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 181: 138-151.
- [31] ZHANG X, WANG D W, CAO F Y, et al. Negatively Correlated Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Mg-Al-Mn-Ca Based Alloys[J]. Corrosion Science, 2024, 227: 111747.