

## ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷形成机理分析

杨明军<sup>1</sup>, 林翰<sup>1</sup>, 杨明波<sup>2</sup>, 邵军<sup>1</sup>, 谢懿<sup>1</sup>, 何绍付<sup>1</sup>, 马仕达<sup>3</sup>, 李翔光<sup>1</sup>

1. 贵州航天风华精密设备有限公司, 贵阳 550000

2. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400050

3. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400044

**摘要:**目的 为探究 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷产生的原因及其形成机理。方法 通过扫描电子显微镜(SEM)对未经机加工和经机加工后的 ZM6 铸造镁合金表面不同形态的斑点缺陷进行形貌分析,并结合能量色散 X 射线谱(EDS)对斑点缺陷的化学成分进行检测,最后耦合合金铸态组织和力学性能进行综合分析。结果 未经机加工的 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷呈深黑色,而经机加工后的 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷呈白色,且部分白色斑点中心有一小块黑色区域。不过未经机加工和经机加工后的 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷都呈现龟裂状、其与基体的过渡界面处均未发现任何空隙存在,且其主要成分均为 Mg 的氧化物或氢氧化物、同时含有 Cl、K 等由溶剂引入的杂质元素,但未经机加工的 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷中 Cl 元素的含量相对较高,而经机加工后的 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷中 K 元素的含量相对较高。值得指出的是,经机加工后的 ZM6 铸造镁合金表面白色斑点中黑色区域存在微小气孔。结论 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷的产生是由 Mg 的化学腐蚀及电偶腐蚀造成的,而不是由氧化夹杂造成的。因此,通过加强 ZM6 铸造镁合金精炼效果以获得化学成分均匀的熔体是获得高质量构件的有效途径。

**关键词:**砂型铸造;氧化夹杂;斑点微结构;氧化反应;电偶腐蚀

**中图分类号:**TG292 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2024.0003.007

### Formation Mechanism of Spot Defects on the Surface of ZM6 Magnesium Alloy

YANG Mingjun<sup>1</sup>, LIN Han<sup>1</sup>, YANG Mingbo<sup>2</sup>, SHAO Jun<sup>1</sup>, XIE Yi<sup>1</sup>, HE Shaofu<sup>1</sup>, MA Shida<sup>3</sup>, LI Xiangguang<sup>1</sup>

1. Guizhou Aerospace Fenghua Precision Equipment Co., Ltd., Guiyang 550000, China

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China

3. The 59th Research Institute of China Ordnance Industries, Chongqing 400044, China

**Abstract: Objective** This paper aims to explore the causes and formation mechanism of spot defects on the surface of ZM6 magnesium alloy. **Methods** Spot defects with different morphologies on the surfaces of unmachined and machined ZM6 magnesium alloys were analyzed by scanning electron microscopy(SEM). Simultaneously, the chemical compositions of these spot defects were identified by energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS). Finally, a comprehensive analysis was carried out combining the as-cast microstructure and mechanical properties of the alloy. **Results** The results showed

**收稿日期:**2023-04-03 **修回日期:**2023-05-23 **文章编号:**1672-058X(2024)03-0051-07

**基金项目:**国家自然科学基金联合基金项目资助(U2241231)。

**作者简介:**杨明军(1990—),男,安徽安庆人,工程师,博士,从事轻合金微观结构表征研究。

**通讯作者:**林翰(1988—),男,云南红河人,高级工程师,博士,从事高性能镁合金设计与工程化应用研究。Email: linhan\_cqu@qq.com.

**引用格式:**杨明军,林翰,杨明波,等. ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷形成机理分析[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2024, 41(3):51—57.

YANG Mingjun, LIN Han, YANG Mingbo, et al. Formation mechanism of spot defects on the surface of ZM6 magnesium alloy [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(3): 51—57.

that spot defects on the surface of the unmachined ZM6 magnesium alloy were deep black, while the spot defects on the surface of the machined ZM6 magnesium alloy were white, and there was a small black area in the center of some white spots. The spot defects on the surfaces of both unmachined and machined ZM6 magnesium alloys were cracked, and no voids were found at the transition interface with the substrate. The main components were oxides or hydroxides of Mg, while also containing impurity elements such as Cl and K introduced by the solvent. The content of the Cl element was relatively high in the surface spot defects of unmachined ZM6 Mg alloy, while the content of the K element was relatively low in the surface spot defects of machined ZM6 Mg alloy. It's worth noting that there were tiny pores in the black area of the white spots on the surface of the machined ZM6 magnesium alloy. **Conclusions** It can be concluded that the spot defects on the surface of ZM6 magnesium alloy are caused by chemical and galvanic corrosion of Mg, rather than by oxidation inclusions. Therefore, strengthening the refining effect of ZM6 casting magnesium alloy to obtain a melt with uniform chemical composition is an effective way to obtain high-quality components.

**Keywords:** sand casting; oxidation inclusions; microstructure of spots; oxidation reaction; galvanic corrosion

## 1 引言

镁合金是最轻的工程结构用金属材料,因其高的比强度和比刚度、良好的电磁屏蔽性能和阻尼减震性能、优异的铸造成形性、较好的切削加工性等优势,目前已成功应用于汽车、飞机、航空航天和 3C(计算机、通信和消费电子产品)行业<sup>[1-4]</sup>。为了改善镁合金的强度和耐热稳定性,通常需添加稀土元素及其他微合金化元素,以期镁合金在固溶时效过程析出细小弥散的第二相强化颗粒<sup>[5-9]</sup>。Mg-Nd 系合金即为一类典型的可热处理强化、并且在 200 °C 高温下也具有较高强度的耐热镁合金。Mg-Nd 系镁合金的典型时效析出序列为:过饱和固溶体(Super-Saturated Solid Solution, SSSS)→GP 区→ $\beta'''$ → $\beta_1$ (Mg<sub>3</sub>Nd)→ $\beta$ (Mg<sub>12</sub>Nd)→ $\beta_c$ (Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>)<sup>[10]</sup>。

ZM6 铸造镁合金是我国 20 世纪 80 年代后期自主研发的一款 Mg-Nd-Zn-Zr 系合金,已于 20 世纪 90 年代初应用于生产实际。近年来,航空航天装备结构件为了满足轻量化需求,采用 ZM6 铸造镁合金铸件替代了部分铝合金铸件。相对于铝合金而言,镁合金在熔炼过程中遇空气易氧化燃烧,因此镁合金熔炼需要采用气氛保护或者在镁合金熔体表层覆盖一层溶剂<sup>[11-12]</sup>。而为了满足航空航天装备大型复杂薄壁结构件的多品种、小批量的生产需求,通常采用砂型差/低压铸造方式进行研制生产,镁合金的熔炼也选择溶剂保护法。然而该方法下,对镁合金熔体精炼净化处理要求非常严格,稍有不慎即可引入氧化夹杂物和溶剂夹渣等缺陷,对合金的力学性能带来非常严重的负面影响,甚至导致结构件的报废。

可见镁合金夹杂是急需解决的瓶颈问题。研究表明,根据成分和结构不同,镁合金中的杂质分为非金属夹杂和金属夹杂两种。非金属夹杂以镁的氮氧化物为主,如 MgO、Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 等,金属夹杂以 Fe、Ni、Cu 等为主。夹杂物微观形貌一般以薄片层状、颗粒状或团聚簇状的结构为主,分布在镁合金的基体或晶界周围。

熔炼过程产生的夹杂,主要来源于下列几种途径:

(1) Mg 原料冶炼。目前原 Mg 冶炼通常采用硅热法和电解法两种方法,并且采用 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 等氯盐作为电解质,制备过程中氯盐易混入污染镁熔体。其次,电解槽材料含 C 元素与镁熔体中的 Ca、Al 等元素发生反应生成碳化物,也是杂质来源。采用硅热法炼镁时,结晶器抽真空过程中混入尘埃,在卸真空后,镁晶体表面氧化产生 MgO、CaO、SiO<sub>2</sub>、Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 等夹杂。

(2) 镁熔体的氧化。镁合金最大的夹杂物来源是 MgO,镁在熔炼过程中,与空气中的 O<sub>2</sub> 接触,容易反应生成大量 MgO。同时,镁与空气中的 N<sub>2</sub> 接触时,也容易反应生成 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,这也是主要夹杂来源。此外,采用 SF<sub>6</sub> 气氛无溶剂保护熔炼时,保护气 SF<sub>6</sub> 会与镁熔体反应形成大量 MgF<sub>2</sub>,同样是镁合金杂质来源;镁合金熔炼过程中精炼是除杂细晶的核心步骤,然而精炼采用的卤盐熔剂,容易再次产生二次夹杂污染,并由于难以在特定浇铸温度区间分层,残留在镁合金铸件中。

此外,在轻质金属结构材料中,镁合金由于其较差的耐腐蚀性在一定程度上限制了其大范围的工业化应用<sup>[13-17]</sup>。近 30 年来,为改善镁合金的耐腐蚀性开展了大量研究,包括镁合金的腐蚀理论、合金元素改性、表面处理以及镁合金耐腐蚀涂料等方面的研究。研究表明:由于镁合金化学活性高,容易在其表

面形成一层 MgO,但该氧化膜的 Pilling-Bedworth 比值约为 0.81,使得其并不能完全覆盖住基体金属,因此镁及其合金具有较高的腐蚀敏感性<sup>[18-19]</sup>。宋光龄教授和 Andrej Atrens 教授在研究<sup>[20]</sup>中直接指出:如果某种合金元素能在镁合金表面形成一层钝化膜,那么可以开发一种比当前任何镁合金都更耐腐蚀的“不锈”镁合金。而含 Nd 镁合金由于 Nd 能细化晶粒并形成含 Nd 第二相,并在含 Nd 第二相附近会形成具有一定耐蚀性的保护膜,因此含 Nd 镁合金的耐腐蚀性虽然会得到一定程度上的改善<sup>[21-22]</sup>,但 ZM6 合金铸件在研制生产过程中依然存在与腐蚀相关的质量问题。

目前,已有的研究主要聚焦于 ZM6 铸造镁合金的夹杂或腐蚀两个方面,缺少将夹杂与腐蚀两者联系起来的系统性研究。因此,本文针对 ZM6 铸造镁合金在溶剂保护法下通过砂型差压铸造成型结构件表面出现的斑点进行微观结构和化学成分分析,探讨铸件表面斑点形成原因和机理,厘清夹杂及腐蚀等行为对斑点的影响。该研究成果可以为铸造镁合金实际生产过程中追溯表面斑点缺陷出现的源头及避免表面斑点缺陷的出现提供有力的科学依据。

## 2 实验材料、制备与检测方法

### 2.1 实验原材料

选用 ZM6 铸造镁合金为研究对象,根据 GB/T 1177-2018《铸造镁合金》标准,其主要化学成分有:Nd (2.0 wt.%~2.8 wt.%)、Zn (0.1 wt.%~0.7 wt.%)、Zr (0.4 wt.%~1.0 wt.%)、Cu ( $\leq 0.1$  wt.%)、Ni ( $\leq 0.01$  wt.%)、杂质总量 $\leq 0.3$  wt.%、其余量为 Mg。ZM6 镁合金材料熔炼制备采用 Mg-Nd 中间合金(Nd 含量 30%)、Mg-Zr 中间合金(Zr 含量 30%)、纯 Zn (纯度 99.95%)以及纯 Mg (纯度 99.98%)。ZM6 镁合金熔炼浇铸采用 5 号熔剂保护,熔剂为 MgCl<sub>2</sub>、KCl、BaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgO、NaCl、CaCl<sub>2</sub> 等组成的混合盐,合金的精炼气体采用纯度 99% 的氩气。

### 2.2 试样制备

(1) 熔炼。首先,将所用中间合金以及纯金属添加原材料切割解体、打磨抛光、清洗表面杂质、吹干表面水分、按配平重量称量。熔炼过程采用 200 kg 级电阻熔炼炉,将不锈钢坩埚预热至 200 °C 后以备使用,将纯 Mg 放入坩埚,升温至 400 °C 以上,撒入 5 号熔剂对熔体进行保护,继续升温至纯 Mg 全部融化,投入 Mg-

Nd 中间合金,搅拌后撒入 5 号溶剂并继续升温。待合金熔化完毕后,升温至 700 °C,加入纯 Zn,充分搅拌后撒入 5 号溶剂并继续升温至 780 °C,加入 Mg-Zr 中间合金,充分搅拌后撒入 5 号溶剂并保温 10 min。然后采用全自动旋转喷吹精炼机(转速 300~500 r/min),对合金熔液搅拌的同时导入氩气和 5 号溶剂进行旋转喷吹精炼处理 10 min。旋转喷吹精炼完全后人工去除浮渣,熔体表面洁净后将熔体温度降至 740 °C 准备浇铸。

(2) 铸造。浇铸采用 1 吨级轻合金反重力差压铸造成机,同步压力 3 MPa,升液速度 120 mm/s,充型速度 900 mm/s,充型压力 1 MPa,结晶保压时间 500 s,结晶增压速度 11 Kpa/s,结晶保压压力 0.2 MPa。此外,砂型和砂芯均采用树脂砂无模化 3DP 打印(Three-Dimensional Printing)成形。

### 2.3 检测分析方法

成分测试采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)对 ZM6 铸造镁合金化学成分进行测试分析,测试样品尺寸为直径 2.5 mm,厚 1 mm 的片状试样。将样品表面打磨光滑后进行测试。

力学性能测试按照 GB/T 228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》标准执行。试样采用线切割和机加工方式制得,并要保证试样表面光滑无明显切割痕,以免在拉伸过程中造成应力集中。而后,试样在测试设备 CMT-5105 微机控制电子万能试验机上测试,温度为室温,拉伸速率为 1 mm/min,平行测试 5 个样品。合金的硬度测试采用维氏硬度计。载荷 0.98 N 保压 10 s,试样测试取 7 个点,最终结果为去除最高点和最低点后的算术平均值。样品准备采用线切割加工,顶部和底部表面平齐,600#砂纸打磨表面至无明显划痕。

微观组织形貌在 Nova NanoSEM230 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)上采用二次电子(Secondary Electrons, SE)成像模式观察,成像电压为 20 kV。而元素面分布和物相化学成分则是用配备在 Nova NanoSEM230 扫描电子显微镜上的牛津能量色散 X 射线谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)进行分析,工作电压为 30 kV。用于 ZM6 镁合金铸态组织观测及其元素分布分析的样品(直径 10 mm,高 10 mm)表面用砂纸打磨至 1 200#并抛光,而用于表面斑点缺陷的样品则是用酒精清洗干净后进行相关分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 力学性能

通过化学分析, ZM6 铸造镁合金的实际成分为 Mg-2.4Nd-0.45Zn-0.67Zr-0.01Cu(wt. %), 符合 GB/T 1177-2018《铸造镁合金》标准规定。接着对铸态试样进行室温拉伸性能测试, 包括极限抗拉强度(UTS)、屈服强度(YS)和伸长率(Elong.), 结果详见表 1。力学性能结果与文献报道中非常接近<sup>[11]</sup>。

表 1 铸态试样室温拉伸力学性能

Table 1 Tensile properties at room temperature for the as-cast experimental alloy

合金	拉伸力学性能			硬度
	UTS/MPa	YS/MPa	Elong./%	HV
ZM6	148.7±5.1	102.7±4.3	2.9±0.4	52.6±3.7

#### 3.2 斑点缺陷成分分析

对 ZM6 合金铸态组织进行观测, 图 1 为不同放大倍数下 ZM6 铸造镁合金铸态组织的二次电子像。从图中可以发现沿晶界分布了大量第二相, 而在晶内弥散分布了一些颗粒状第二相。紧接着对图 1(b) 中红色方框内区域进行元素面分布分析如图 2 所示, 结果表明沿着晶界分布的第二相主要为富 Nd 和 Zn 的物相, 而晶内弥散颗粒为含 Zr 颗粒。结果与文献报道相吻合<sup>[11]</sup>。

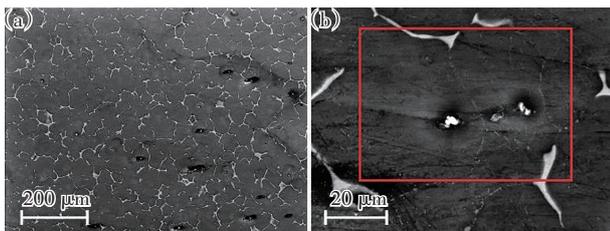


图 1 不同放大倍数下 ZM6 铸造镁合金铸态组织

Fig. 1 Microstructure of as-cast ZM6 magnesium alloy with different magnifications

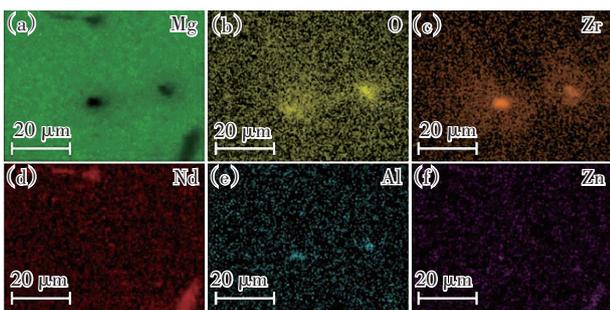


图 2 ZM6 铸造镁合金铸态组织元素分布图

Fig. 2 Element maps of the as-cast ZM6 magnesium alloy

然而该合金在常温下放置 7 d 后会在表面形成形态各异的斑点状缺陷。图 3(a) 中为未经机械加工的合金表面形成的斑点缺陷, 如图中红色箭头所示, 这些斑点底色为灰黑色而表层呈现灰白色, 且随机分布。图 3(b) 中为经切割后放置两周左右形成的斑点缺陷, 在样品表面发现一中心区域为黑色而周边为白色的斑点缺陷, 如图 3(b) 中红色圆圈所示。此外, 在经机械加工后的样品表面还存在大量弥散分布的白色小斑点, 如图 3(b) 中红色箭头所示。

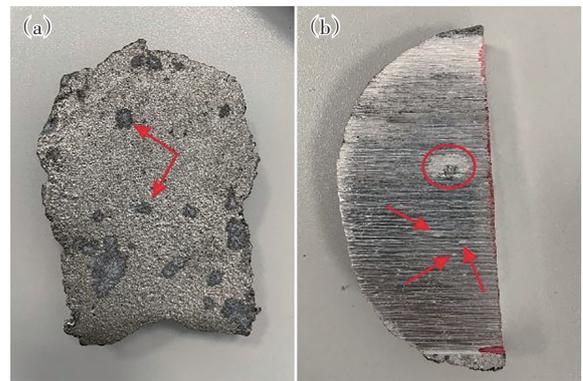


图 3 ZM6 铸造镁合金表面形成的不同形态斑点缺陷  
Fig. 3 Different morphologies of spot defects formed on the surface of ZM6 magnesium alloy

为探明这些斑点缺陷的形成原因和机理, 首先要对其形貌进行分析。图 4(a) 即为未经机械加工 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷的二次电子像, 斑点缺陷表面并非是一整块, 而是龟裂成细小碎块状。接着为确定斑点缺陷的物相组成, 随机选取了斑点中的 A 点进行能谱分析, 所得谱图如图 4(b) 所示。从能谱结果可知, 该斑点主体为 Mg 的氧化物, 并含少量的 Cl、K 和 Zr 元素, 具体元素含量见图 4(b) 右上角。其中 Mg 和 Zr 元素是 ZM6 铸造镁合金的主要微合金化元素, Cl 和 K 元素可能来自溶剂, 而 O 元素则可能是 Mg 发生氧化形成的。然后对图 3(b) 中红色圆圈标注斑点中心黑色区域进行形貌观察和化学成分分析。该黑色区域同样不是一个整体, 而是由很多细小碎块组成的(如图 5(a) 所示), 随机对其中一块进行能谱分析, 结果如图 5(b) 所示。同样该区域的主体成分为 Mg 的氧化物, 同时含有少量 Cl、K 和 Na 元素, 没有检测到 Zr 元素, 具体元素含量见图 5(b) 右上角。值得注意的是, 该黑色区域中的 K 元素含量达到图 4(a) 中斑点 K 元素含量的 21 倍。此外, 在部分碎块中间存在细小孔洞, 如图 5(a) 中红色箭头所示。

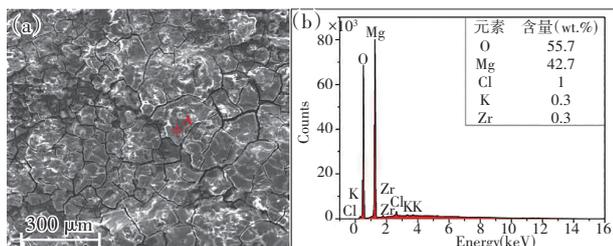


图 4 未加工 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷 (图 3(a) 中箭头所示) 二次电子图 (a) 和能谱 (b)

Fig. 4 Spot defects on the surface of raw ZM6 magnesium alloy (marked by red arrow in Fig. 3a) (a) secondary electron image and (b) EDS of point A from (a)

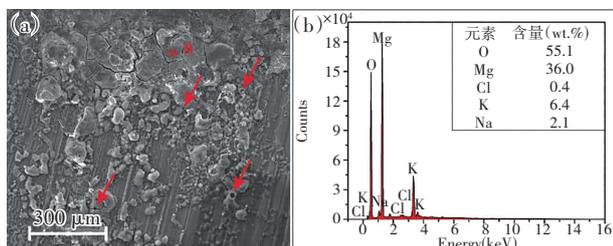


图 5 经加工后 ZM6 铸造镁合金表面斑点中心黑色区域 (图 3(b) 中圆圈所示) 二次电子图 (a) 和能谱图 (b)

Fig. 5 The black area in the center of the spots on the surface of ZM6 magnesium alloy after machining (marked by circle in Fig. 3b) (a) Secondary electron image and (b) EDS of point B from (a)

最后对图 3(b) 中红色圆圈标注斑点的白色区域进行形貌观察和化学成分分析,如图 6 所示。该区域形貌也呈碎块状,并随机选取一块进行能谱分析,结果表明其主要组成元素与未加工 ZM6 铸造镁合金表面斑点缺陷的主要组成元素一致,差别在于各元素的含量不同。该斑点缺陷的 O 和 K 元素含量更高,而 Mg、Cl 以及 Zr 元素含量要低一些,具体元素含量见图 6(b) 左上角。

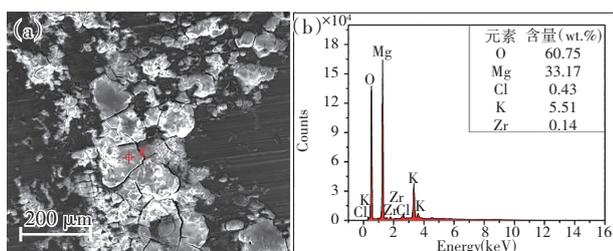


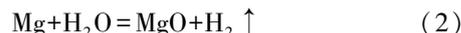
图 6 经加工后 ZM6 铸造镁合金表面斑点中心白色区域 (图 3(b) 中圆圈所示) 二次电子图 (a) 和能谱图 (b)

Fig. 6 White spot defects on the surface of ZM6 magnesium alloy after machining (marked by circle in Fig. 3b) (a) secondary electron image and (b) EDS of point C from (a)

### 3.3 斑点缺陷形成机理分析

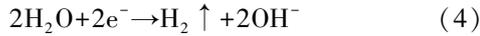
从铸件表面斑点化学成分可知,其主要为镁的氧化物或者氢氧化物,但是由于扫描电镜配备的能谱仪只能对元素周期表中 5 号元素 (B 元素) 及其之后的元素进行分析,使得 H 元素无法被探测到。不管是镁的氧化物还是氢氧化物,其主要形成途径有两种:其一是熔体中的氧化夹杂,其二是化学及电偶腐蚀的产物。

(1) 氧化夹杂。因 Mg 与 O 有较强的亲和力,特别是在高温条件下,发生如式 (1) 所示的反应。此外,镁在固态或者液态均可以与水发生反应,反应式如式 (2) 和 (3) 所示。而在镁合金中氧化夹杂的主要成分是 MgO,其熔点为 2 852 °C,无法在熔炼过程中溶解掉,会随着熔体一同凝固到铸件中<sup>[23]</sup>。但 MgO 在 300 K~1 250 K 温度区间内的热膨胀系数分布在 (10.42~15.6) ×10<sup>-6</sup>/K 范围内<sup>[24]</sup>,而 ZM6 镁基体在 2 730 K~673 K 温度区间内的热膨胀系数约分布在 (26.0~29.7) ×10<sup>-6</sup>/K 范围内<sup>[25-27]</sup>,两者差距交大,使得在凝固后 MgO 周围会存在空隙<sup>[28]</sup>。然而在本工作中白色斑点附近均未发现相关空隙的存在,因此可以推断白色斑点并不是由氧化夹杂导致的,而是由腐蚀造成的。而前文中该合金的铸态力学性能和微观组织也从侧面证实了没有 MgO 的存在。



(2) 化学及电偶腐蚀。镁合金的腐蚀过程非常复杂,特别是镁的标准电极电位只有 -2.73 V,是所有结构金属材料中最底的,容易与其他合金元素和杂质元素形成腐蚀电池,发送电偶腐蚀,主要的腐蚀反应如式 (4)~式 (8) 所示<sup>[21]</sup>。图 4—图 6 中龟裂状区域即为 α-Mg 基体发生化学反应形成的腐蚀层,腐蚀产物 Mg(OH)<sub>2</sub> 是白色无定形粉末或无色六方柱晶体。而图 5 中黑色区域是经过机加工后暴露出来,其 K 元素含量高,明显含有溶剂夹杂。夹渣中 Cl 元素的存在则会使使得氢氧化镁转变为可溶的氯化镁,见反应式 (9)。图 5 中微小孔洞的形成则是腐蚀过程中气体的排放造成的,表明经机加工过程中的冷却液加速了镁合金基体电化学腐蚀进程。得指出的是当镁发生阳极溶解后,其腐蚀产物增多并不断沉积,会使得斑点缺陷表现为灰黑色或黑色<sup>[29-30]</sup>。

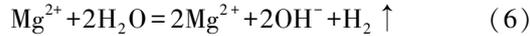
阴极反应:



阳极反应:



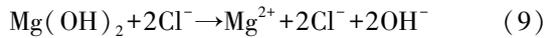
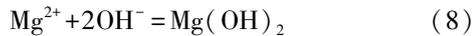
化学反应:



总反应:



产物生成:



综上所述,铸件表面斑点缺陷主要是由于镁合金的腐蚀造成的,后续生产过程中可以从以下几个方面入手改善镁合金铸件斑点缺陷的产生:(1)通过合金成分的优化、调控合金微观组织、加强镁合金熔体精炼等手段,提高合金的本征耐蚀性;(2)通过引入微量元素改性,细化合金晶粒等手段,提高合金表面氧化膜的致密性,从而加强氧化膜对镁合金的保护作用;(3)采用表面防护处理技术,在镁合金表现形成一层防护层,隔离腐蚀介质与基体。

## 4 结 论

采用带能谱仪的扫描电镜对 ZM6 镁合金砂型铸件表面斑点缺陷的微观形貌及化学成分进行了深入分析,结论如下:

(1) ZM6 镁合金砂型铸件斑点缺陷主要化学成分是 MgO 或 Mg(OH)<sub>2</sub>,并含有溶剂中引入的 Cl、K 等杂质元素。

(2) 经机加工后的铸件表面斑点中黑色区域发现了微小孔洞,这主要是腐蚀过程中产生的气体排放造成的,即溶剂夹杂及与水分的接触加速了镁合金铸件的腐蚀速度。

(3) ZM6 镁合金砂型铸件表面斑点缺陷是由于镁合金发生化学腐蚀及电偶腐蚀造成的,并不是由于氧化夹杂造成的。且腐蚀时间越长、腐蚀速度越快,使得腐蚀产物增多,从而导致 ZM6 镁合金铸件表面斑点颜色越深。

## 参考文献(References):

[1] FUP H, PENG L M, JIANGH Y, et al. Tensile properties of

high strength cast Mg alloys at room temperature: A review[J]. China Foundry, 2014, 11(4): 277—286.

[2] 韩修柱,田政,臧晓云,等. AZ31 镁合金不同挤压速度下的组织演变及力学性能研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(6): 10—19.

HAN Xiu-zhu, TIAN Zheng, ZANG Xiao-yun, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy at different extrusion velocities[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(6): 10—19.

[3] YANG Y, XIONG X M, CHEN J, et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(3): 705—747.

[4] 张威,胡红军,张慧玲,等. 连续变通道挤压-剪切工艺对镁合金薄壁管材组织性能的影响[J]. 精密成形工程, 2022, 14(10): 40—48.

ZHANG Wei, HU Hong-jun, ZHANG Hui-ling, et al. Effect of continuous variable cross-section extrusion and shear (CVCES) on microstructures and properties of magnesium alloy thinned-wall tube[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(10): 40—48.

[5] NIE J F, MUDDLE B C. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250°C[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(10): 1089—1094.

[6] 章欧,胡红军,胡刚,等. 镁合金复合细晶强化研究进展[J]. 精密成形工程, 2021, 13(6): 98—105.

ZHANG Ou, HU Hong-jun, HU Gang, et al. Research progress on composite refinement strengthening of magnesium alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(6): 98—105.

[7] NIE J F, MUDDLE B C. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy[J]. Acta Materialia, 2000, 48(8): 1691—1703.

[8] 韩艳彬,蒋少松,李阳. Mg-Gd-Y-Zn 稀土镁合金应变调节机制研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(6): 1—9.

HAN Yan-bin, JIANG Shao-song, LI Yang. Precise measurement of strain accommodation in a Mg-Gd-Y-Zn alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(6): 1—9.

[9] MORDIKE B L. Creep-resistant magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 324(1-2): 103—112.

[10] SOLOMON E L S, ARAULLO-PETERS V, Allison J E, et al. Early precipitate morphologies in Mg-Nd-(Zr) alloys[J].

- Scripta Materialia, 2017, 128: 14—17.
- [11] FU J, CHEN S. Microstructure evolution and mechanical properties of as-cast and as-compressed ZM6 magnesium alloys during the two-stage aging treatment process [J]. Materials, 2021, 14(24): 1—21.
- [12] WU D, CHEN R S, KE W. Microstructure and mechanical properties of a sand-cast Mg-Nd-Zn alloy [J]. Materials & Design, 2014, 58: 324—331.
- [13] ABDELGAWAD M, USMAN C A, SHUNMUGASAMY V C, et al. Corrosion behavior of Mg-Zn-Zr-RE alloys under physiological environment-Impact on mechanical integrity and biocompatibility[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1542—1572.
- [14] ZHU Q, LI Y, CAO F, et al. Towards development of a high-strength stainless Mg alloy with Al-assisted growth of passive film[J]. Nature Communications, 2022, 13: 1—8.
- [15] PREDKO P, RAJNOVIC D, GRILLI M L, et al. Promising Methods for corrosion protection of magnesium alloys in the case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A recent progress review[J]. Metals, 2021, 11(7): 1—37.
- [16] YANG Y, ZHOU W, YIN S, et al. One dimensional wormhole corrosion in metals [J]. Nature Communications, 2023, 14: 1—11.
- [17] 胡波,李德江,李子昕,等. 铸造镁合金热裂行为的研究进展[J]. 精密成形工程, 2020, 12(5): 1—19.  
HU Bo, LI De-jiang, LI Zi-xin, et al. Research progress on hot tearing behavior of cast magnesium alloys[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(5): 1—19.
- [18] CAO F, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2016, 111(16): 835—845.
- [19] DARGUSCH M S, SHI Z, ZHU H, et al. Microstructure modification and corrosion resistance enhancement of die-cast Mg-Al-Re alloy by Sr alloying[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(3): 950—963.
- [20] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion-a framework for improved alloy performance[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 837—858.
- [21] ARRABAL R, MINGO B, PARDO A, et al. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91[J]. Corrosion Science, 2015, 97(15): 38—48.
- [22] JIANG Q, LU D, WANG N, et al. The corrosion behavior of Mg-Nd binary alloys in the harsh marine environment [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(1): 292—304.
- [23] ZHANG G, YAN L, ZHANG X. Inclusion removal in molten magnesium by pulsed electric current [J]. ISIJ International, 2020, 60(5): 815—822.
- [24] RAO A S, NARENDER K. Studies on thermophysical properties of CaO and MgO by-ray attenuation[J]. Journal of Thermodynamics, 2014, 2014: 123478.
- [25] SONG M H, XIU Z Y, WU G H, et al. Nonlinear temperature characteristic of thermal expansion of Grf/Mg composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 382—386.
- [26] DONG N, WANG J, MA H, et al. Effects of Nd content on thermal expansion behavior of Mg-Nd alloys [J]. Materials Today Communications, 2021, 29(14): 1—9.
- [27] THAKUR S K, DHINDAW B K, HORT N, et al. Some studies on the thermal-expansion behavior of c-fiber, SiCp, and in-situ Mg 2 Si-Reinforced AZ31 Mg alloy-Based hybrid composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(13): 1167—1176.
- [28] ASCENCIO M, PEKGULERYUZ M, OMANOVIC S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time [J]. Corrosion Science, 2014, 87(2014): 489—503.
- [29] SONG Y, LIU D, TANG W, et al. Comparison of the corrosion behavior of AM60 Mg alloy with and without self-healing coating in atmospheric environment [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(4): 1220—1232.
- [30] 黄居锋,宋光铃. 镁合金阳极的析氢,效率与电偶腐蚀放大效应[J]. 材料工程, 2021, 49(12): 48—56.  
HUANG Ju-feng, SONG Guang-lin. Hydrogen evolution, efficiency and exacerbated galvanic corrosion damage of magnesium alloy anode[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(12): 48—56.