

# 氩气除氢对 AZ91 镁合金力学性能和耐蚀性能的影响

贾征<sup>1, 2, 3</sup>, 李展志<sup>1</sup>, 乐启焯<sup>3</sup>, 俞玉祥<sup>1</sup>, 汪威<sup>1</sup>, 高爱林<sup>1</sup>, 涂季冰<sup>1</sup>, 崔建忠<sup>3</sup>

(1. 捷安特轻合金科技(昆山)股份有限公司, 江苏昆山 215300; 2. 沈阳大学机械工程学院, 辽宁沈阳 110044;

3. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 研究了氩气除氢对AZ91镁合金力学性能及耐蚀性能的影响, 除氢的效果用固态测氢法来表征。结果表明, 应用氩气除氢可大幅度地降低氢含量, 除气率为50.7%, 此时铸锭室温下 $R_m=200$  MPa,  $R_{0.2}=128$  MPa,  $A=5.2\%$ , 抗拉强度和屈服强度比未除氢时分别提高24.2%和5.8%。全浸腐蚀试验结果表明, 除氢处理使合金铸锭平均腐蚀速率降低了39.5%。基于以上结果, 研究了AZ91镁合金含氢量与力学性能之间的相关性, 结果表明降低镁合金的含氢量可显著提高铸态合金的室温力学性能, 当含氢量为 $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 时, 进一步降低含氢量, 对力学性能的影响不大。

**关键词:** 氩气除氢; AZ91镁合金; 氢含量; 力学性能; 耐蚀性能

## 作者简介:

贾征(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为铝合金与镁合金成形工艺。电话: 024-62268134, E-mail: jz140@163.com。

中图分类号: TG146.2<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)07-0718-05

## 基金项目:

辽宁省博士启动基金(201601219)。

## 收稿日期:

2018-12-30 收到初稿,  
2019-03-06 收到修订稿。

进入21世纪, 人类的生存和发展正面临着资源、能源、环保及安全等问题的严峻挑战。结构轻量化和节能降耗等推进着轻质高性能新材料的开发。镁合金因密度低而成为结构减重和交通运输节能降耗的理想选择, 也备受世界各国的高度重视。镁合金是目前最轻的金属结构材料, 具有比强度和比刚度高、减震性和散热性能好等特点, 在汽车、通讯设备和电子行业中得到了日益广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

镁合金会在熔铸过程中大量吸收气体。气体在金属中主要有三种存在形态: 固溶体、化合物和气孔<sup>[4]</sup>。气体以原子态溶解于金属中, 则以固溶体形态存在; 若气体与金属中某些元素的亲和力大于气体本身的亲和力, 就与这些元素形成化合物, 如 $\text{MgH}_2$ 、 $\text{RE}_m\text{H}_n$ 等; 气体以分子态凝聚成气泡存在于金属液中, 如果熔体凝固前气泡来不及排出, 铸件就会形成气孔。这将严重影响到镁合金的力学性能和腐蚀性能<sup>[5]</sup>。因此降低镁合金熔体中的氢含量具有重大的意义。

对于镁合金熔体, 工业上除氢方法包括通惰性气体(如氩或氦)法、通活性气体(氯)法和真空处理法等<sup>[6-8]</sup>。氩气除氢由于效果良好、绿色无毒及成本低廉等优点而得到了广泛的应用。但是, 到目前为止, 除氢对镁合金耐蚀性能和氢含量与镁合金力学性能的相关性研究很少。因此, 本研究以AZ91镁合金为研究对象, 研究了氩气除氢对合金服役性能(力学性能和耐蚀性能)的影响。在此基础上, 也研究了氢含量与AZ91镁合金力学性能之间的相关性。

## 1 试验方法

图1为氩气除氢装置示意图, 图2为试验中使用的除氢探头。镁合金在熔炼过程中, 熔体的温度由控温系统精确控制。

首先, 将1.5 kg的AZ91镁合金放入自制的铁坩锅中, 采用井式电阻炉进行熔炼。熔炼过程中使用 $\text{CO}_2+0.5\%\text{SF}_6$ 混合气体保护以防止其氧化和燃烧, 加热到 $730 \text{ }^\circ\text{C}$ 使其完全熔化后保温10 min, 把预热的石墨探头( $730 \text{ }^\circ\text{C}$ )浸入熔体中, 通氩流量为 $0.5 \text{ L/min}$ , 通气时间为10 min, 同时进行人工搅拌, 使通入的氩气泡在熔体中均

匀化。通气完成后静置10 min, 温度降低到大约700 ℃, 浇注熔体到水冷铜模(200 mm × 100 mm × 20 mm)中。将得到的AZ91镁合金取样进行测氢、微观组织观察、力学性能和耐蚀性能测试。测氢取样部位如图3所示, 因为镁合金没有较为成熟的测氢方法, 所以选用固态测氢来测定其含氢量。本试验采用美国力可公司RH-404定氢仪进行测定。耐蚀性能试样如图4所示。将其沿着纵向切开机械加工成拉伸试样, 并采用匀速单向位移拉伸, 拉伸机卡具移动速度为1 mm/min, 拉伸试样的尺寸如图5所示。利用金相显微镜(Leica DMR)进行微观组织分析与气孔观察, 并采用全浸腐蚀试验测定铸锭的耐蚀性。采用的腐蚀介质为3.5%NaCl水溶液, 溶液的pH值控制在7左右, 浸泡时间为24 h。

为了进行氢含量与AZ91镁合金力学性能的相关性研究, 采用上述同样方法制备出若干个不同氢含量的试样, 然后对其进行力学性能测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 氩气除氢对 AZ91 镁合金氢含量及力学性能的影响

经过除氢处理后, 氢含量从14.8 cm<sup>3</sup>降至7.3 cm<sup>3</sup>, 除气率为50.7%。

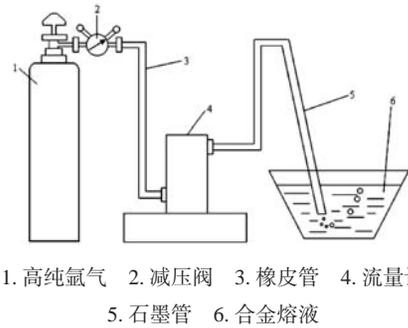
图6为AZ91镁合金除氢前后的显微组织和气孔照片。从图6a可看出, 铸锭的凝固组织为发达的枝晶, 晶粒比较粗大, 且枝晶间有明显疏松存在; 而经过氩气除气后的铸锭, 组织细化不明显, 但发现显微组织中疏松明显减少, 如图6b所示。为了进一步观察疏松的形貌, 给出了除气前后气孔的形貌。未除氢时, 铸锭内部为连续的针孔, 这种针孔随处可见, 如图6c所示; 而除氢后, 铸锭内部针孔明显减少, 如图6d所示。因此, 氩气除气对组织没有影响, 但可大幅度降低气孔率。

图7是除氢前后合金铸锭的力学性能。由图可见, 对于AZ91镁合金, 除氢后铸锭的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为200 MPa、128 MPa和5.2%, 其中, 铸锭的抗拉强度和屈服强度与未除氢相比分别提高了24.2%和5.8%。

### 2.2 氩气除氢对 AZ91 镁合金耐蚀性能的影响

图8为利用全浸腐蚀试验的AZ91合金除氢前后铸锭腐蚀速率。从图中可计算出, 除氢后铸锭的边部、R/2和中心部位腐蚀速率分别降低了60.7%、45.1%和9.5%。平均腐蚀速率可从7 738 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>降低至4 684.3 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 降低了39.5%。由此可见, 除氢可大幅度降低铸锭腐蚀速率, 提高其耐蚀性。

图9为AZ91合金铸锭在3.5%NaCl溶液中腐蚀24 h后清除表面腐蚀产物的宏观形貌。可以看出, 对于未除氢的试样表面腐蚀较为严重, 尤其是图9a, 试样表面出



1. 高纯氩气 2. 减压阀 3. 橡皮管 4. 流量计  
5. 石墨管 6. 合金熔液

图1 氩气除氢装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Ar gas dehydrogenation device



图2 氩气除氢探头

Fig. 2 Probe for Ar gas dehydrogenation

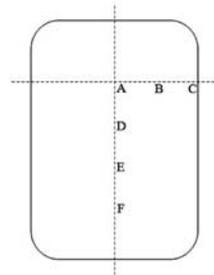


图3 固态测氢取样位置

Fig. 3 Schematic diagram of sampling positions for solid-state hydrogen test

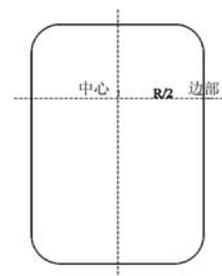


图4 耐蚀性检测取样位置

Fig. 4 Schematic diagram of sampling positions for corrosion resistance tests

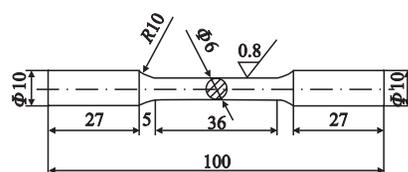
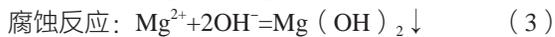
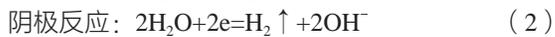


图5 拉伸试样尺寸

Fig. 5 Specimen dimension for tensile tests

现大面积的腐蚀区域且几乎完全失去金属光泽；而对于除氢后试样的相同部位，表面腐蚀程度较小，只有局部被腐蚀，可以看到有大面积光亮金属存在，如图9b。对于R/2部位，对比可看出除氢后试样大面积保持原来的光泽，如图9d所示。而对于中心部位，从宏观形貌来看对比并不明显，但从测试的结果来看，耐腐蚀性能也得到了一定程度的提高。

AZ91合金主要是由 $\alpha$ -Mg和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相组成， $\alpha$ -Mg和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相之间具有较大的电极电位差。因此，当合金浸入到NaCl溶液中，合金内部的阴极和阳极之间很容易产生化学腐蚀，加速基体的溶解，反应方程式如下：

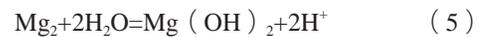


Mg在水溶液中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜是晶态的，与大块 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体差别不是很大，这层表面膜具有三层结构：最外层为小块片状结构，中间层为致密层，而内层为多孔胞状结构。这种三层层状结构呈现出一个共同特点，即多孔状<sup>[9]</sup>。如果水溶液中含有某些腐蚀性很强的离子，如Cl<sup>-</sup>等，这层表面膜对其毫无抵抗能力，部分区域的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜就会溶解，溶解的 $\text{Mg}^{2+}$ 与OH<sup>-</sup>结合可能再沉积回镁的表面；与此同时，腐蚀过程中有大量的氢气析出还会影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在镁表面的沉积。这样，由沉积而成的膜较为疏松，不具有保护性。所以，本研究除氢后提高耐腐蚀性的机理考虑如下：

第一，未除氢时，铸锭内部气孔很多，当合金处于腐蚀介质中时，腐蚀介质将会从这些气孔进入到镁合金基体中，造成合金点蚀，此时缝隙的内表面为阳极，发生式(1)的反应，造成镁的溶解，阴极发生氧还原成氢氧根的反应，反应式如下：

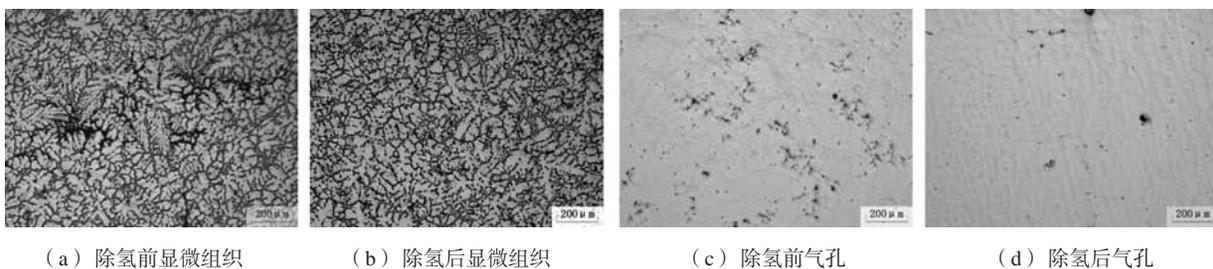


因此，经过一段时间后，缝隙和孔洞内的氧消耗完，氧的还原反应不再继续进行，这时内部缺氧、外部富氧形成氧浓差电池。孔内镁的溶解造成金属阳离子不断增加，为了保持电中性，孔外阴离子(Cl<sup>-</sup>)向孔内扩散，孔内Cl<sup>-</sup>浓度升高。由于孔内金属阳离子的不断增加并发生水解，反应式如下：



根据上式，这会使孔内H<sup>+</sup>浓度升高，孔内pH值降低，因此孔内镁合金处于HCl介质中，即处于活化状态，而孔外处于中性状态，即处于钝化状态。在活性离子的溶液中，尤其在含有Cl<sup>-</sup>的溶液中，能加速镁合金的腐蚀，所以镁合金在孔内不断溶解，随着腐蚀时间的延长，腐蚀面积越来越大，腐蚀逐渐加剧。因此，经过除氢的试样内气孔较少，不容易被腐蚀。

第二，在Mg-Al系合金中，呈现不同电极电位的金属相、化合物或者合金元素之间贫化或富集的微区都易形成腐蚀微电池而发生电偶腐蚀。在这个过程中，电极电位比较负的一方通常会加速腐蚀，电极电位比较正的一方则会减慢腐蚀<sup>[10]</sup>。在镁合金中含有的杂质元素Cu、Fe和Ni等均会促进合金内部电偶腐蚀的发



(a) 除氢前显微组织

(b) 除氢后显微组织

(c) 除氢前气孔

(d) 除氢后气孔

图6 AZ91合金氩气除氢前后的组织和气孔

Fig. 6 Microstructure and microporosity of AZ91 alloys before and after Ar gas dehydrogenation

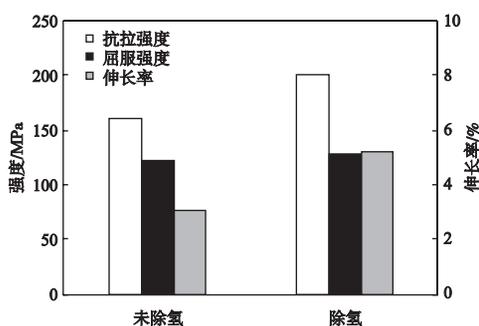


图7 AZ91合金氩气除氢前后的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of AZ91 alloys before and after Ar gas dehydrogenation

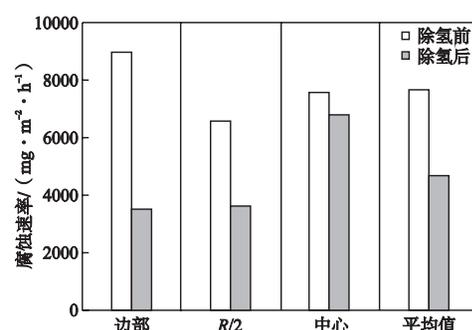


图8 AZ91合金氩气除氢前后铸锭的腐蚀速率

Fig. 8 Corrosion rates of AZ91 alloy ingots before and after Ar gas dehydrogenation

生。另外，镁合金发生电偶腐蚀的过程也是阴极析氢的过程。除氢使铸锭内含氢量大大降低，这在减少合金中铸造缺陷形成的同时，也在一定程度上阻碍了阴极析氢发生的进程，阻碍镁合金的腐蚀，因此提高了镁合金的耐蚀性。

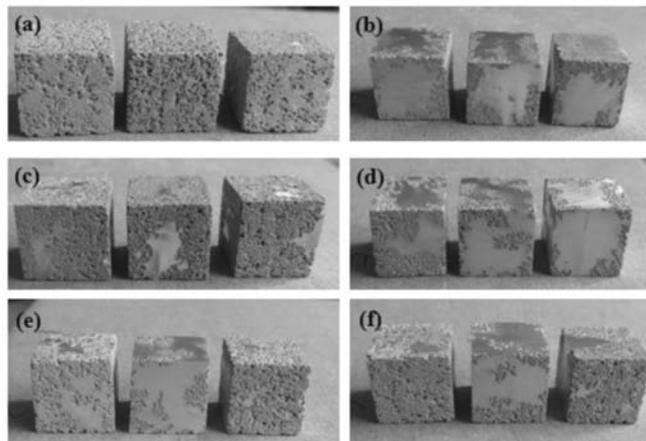
第三，高温下固溶在  $\alpha$ -Mg中的原子（离子）态氢将进一步析出，不过析出相为稳定化合物（ $MgH_2$ 相），并随温度下降，其含量逐渐增加，这些 $MgH_2$ 多数在晶界或位错带上析出，在NaCl水溶液作用下， $MgH_2$ 与Fe、Ni、Cu和Mg等形成原电池，产生微电流，加速材料的腐蚀，这是镁合金耐蚀性差的直接原因之一<sup>[10]</sup>。除氢后由于含氢量大幅度降低，形成的 $MgH_2$ 数量减少，所以 $MgH_2$ 形成原电池的机会减少，耐蚀性得到提高。

### 2.3 氢含量对 AZ91 镁合金力学性能的影响

将AZ91合金不同氩气除氢工艺的所有含氢量与对应的力学性能进行拟合，如图10所示。可见当氢低于 $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ （图中虚线所示）时，随氢含量的降低，

抗拉强度和伸长率升高缓慢；而高于 $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ，随氢含量的降低，抗拉强度和伸长率升高较快。含氢量对铸锭的屈服强度影响较小，随着含氢量的降低，铸锭的屈服强度上升很缓慢。因此，对于AZ91合金，当含氢量降低到一定程度时，再降低含氢量对提高铸锭力学性能意义不大。

在本试验范围内，对于AZ91合金，当含氢量降低到 $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 左右时，再降低含氢量对提高铸锭力学性能意义不大。这是因为镁熔体含氢量虽然很大，其数值为铝熔体两个数量级以上，镁熔体凝固冷却过程中氢与镁形成大量稳定的 $MgH_2$ 化合物，常温下不分解，带走了一部分熔体中的氢。此外，在镁熔体的凝固过程中，氢有所析出，但液态与固态中氢的溶解度变化不大，即不因凝固冷却而有较大的变化。当含氢量降到一定程度时，因为固态镁合金中氢的固溶度较大，氢可大部分固溶到镁合金中，因此对力学性能影响不大。但是，熔体除氢可有效降低镁合金铸锭中的气孔和疏松程度，提高铸锭的致密程度，因此可提高铸锭的耐蚀性能。



(a) 未除氢，边部；(b) 除氢，边部；(c) 未除氢，R/2；(d) 除氢，R/2；(e) 未除氢，中心；(f) 除氢，中心

图9 AZ91合金铸锭不同部位试样在3.5%NaCl溶液中腐蚀后形貌

Fig. 9 Surface morphologies of samples at different positions in AZ91 alloy ingots corroded in 3.5% NaCl solution

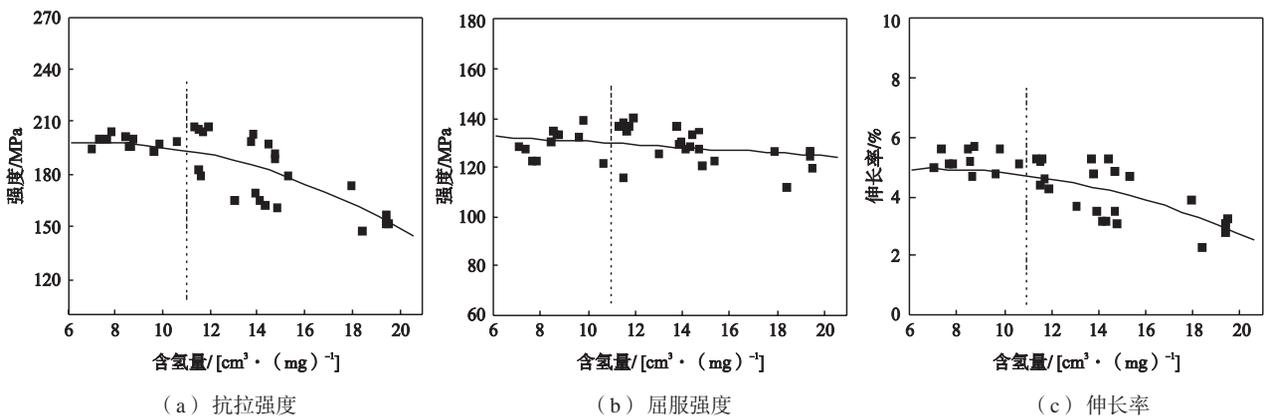


图10 含氢量对AZ91合金力学性能的影响

Fig. 10 Effect of hydrogen content on mechanical properties of AZ91 alloy

### 3 结论

(1) 应用氩气除氢可大幅度地降低AZ91镁合金的氢含量。在本试验中, 氩气除氢后, 氢含量可达 $7.3 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ , 除气率为50.7%, 此时其铸锭的室温拉伸力学性能为 $R_m=200 \text{ MPa}$ ,  $R_{0.2}=128 \text{ MPa}$ 和 $A=5.2\%$ , 抗拉强度和屈服强度比未除氢时分别提高24.2%和5.8%。

(2) 对镁合金进行除氢处理可显著降低合金铸

锭材料的平均腐蚀速率。全浸腐蚀试验结果表明, 氩气除氢后AZ91镁合金铸锭平均腐蚀速率可从 $7738 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至 $4684.3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 降低了39.5%。

(3) 降低镁合金的含氢量可显著提高合金铸态的室温力学性能。对于AZ91镁合金, 当含氢量小于 $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 左右时, 进一步降低含氢量, 对力学性能的影响不大。

#### 参考文献:

- [1] 贾征, 张志强, 乐启焱, 等. 铝合金和镁合金中除氢方法及进展 [J]. 铸造, 2011, 60 (7): 635-640.
- [2] 冯海东, 贾征. 六氟乙烷对AZ91镁合金熔体除氢及晶粒细化的影响 [J]. 铸造技术, 2016, 37 (10): 2257-2260.
- [3] CHEN J H, CHEN Z H, YAN H G, et al. Effects of Sn addition on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds [J]. 2008, 461 (1-2): 209-215.
- [4] HU Z C, ZHANG E L, ZENG S Y. Theoretical analysis and experimental research of degassing of AZ91 magnesium alloy by spinning spraying degassing [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18 (9): 1622-1627.
- [5] XU S X, WU S S, MAO Y W, et al. Variation of hydrogen level in magnesium alloy melt [J]. China Foundry, 2006, 3 (4): 275-278.
- [6] JIA Z, ZHANG Z Q, LE Q C, et al. Effect of processing on density of Mg-6Zn-0.5Y alloy [J]. Materials Science Forum, 2011, 686: 57-62.
- [7] 贾征. 几种镁合金与铝合金熔体的除氢工艺研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [8] WATANABE T, TACHIARA Y, HUANG Y C, et al. The effect of various alloying elements on solubility of hydrogen in magnesium [J]. Light Metals, 1976, 26 (4): 167-174.
- [9] 杨晓华. 不同工艺制备的ZK60镁合金腐蚀性能研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2007.
- [10] 李高林. 稀土 (Y, Nd) 对AZ80镁合金耐腐蚀性能影响的研究 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2012.

## Effects of Argon Gas Dehydrogenation on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy

JIA Zheng<sup>1,2,3</sup>, LI Zhan-zhi<sup>1</sup>, LE Qi-chi<sup>3</sup>, YU Yu-xiang<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, GAO Ai-lin<sup>1</sup>, TU Ji-bing<sup>1</sup>, CUI Jian-zhong<sup>3</sup>

(1. Giant Light Metal Technology (Kunshan) Co., Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China; 2. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, Liaoning, China; 3. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

#### Abstract:

The effects of argon gas dehydrogenation on the mechanical properties and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy were investigated in this paper. The degassing effect was characterized by measuring hydrogen content of ingots. The results indicate that the application of argon gas dehydrogenation can reduce hydrogen content significantly, with a degassing efficiency of about 50.7%. Mechanical properties of dehydrogenation treated AZ91 magnesium alloy at room temperature are  $R_m=200 \text{ MPa}$ ,  $R_{0.2}=128 \text{ MPa}$  and  $A=5.2\%$ , with an increase of 24.2% and 5.8%, respectively, for tensile strength and yield strength. Experiment results of full immersion corrosion indicate that the average corrosion rate of AZ91 alloy with dehydrogenation treatment reduces by 39.5% compared with AZ91 magnesium alloy without dehydrogenation treatment. On the basis of above results, the relationships between hydrogen content and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy were studied. The results indicate that reducing the hydrogen content of magnesium alloy can obviously improve as-cast mechanical properties at room temperature. When the hydrogen content in AZ91 alloy is less than about  $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ , further reducing hydrogen content has little effect on mechanical properties.

#### Key words:

argon gas dehydrogenation; AZ91 magnesium alloys; hydrogen content; mechanical properties; corrosion resistance