

# AZ91D 镁合金耐腐蚀性膜层的腐蚀行为

赖勇来<sup>a</sup>, 李旺<sup>b</sup>, 金华兰<sup>b</sup>, 彭文屹<sup>b</sup>, 郭洪民<sup>b</sup>, 杨湘杰<sup>a</sup>

(南昌大学 a.机电工程学院 b.材料科学与工程学院, 南昌 330031)

**摘要:** **目的** 为了获得耐蚀性能更加优异的 AZ91D 镁合金。**方法** 研究了铸态、半固态、成膜铸态及成膜半固态 AZ91D, 在模拟生理盐水 (0.9%NaCl) 和模拟海水 (3.5%NaCl) 中的腐蚀特征, 并引入分形理论表征其腐蚀程度及均匀性。通过对不同状态 AZ91D 进行 NaCl 溶液腐蚀、电化学腐蚀, 运用扫描形貌 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析各状态 AZ91D 的腐蚀形貌, 引入分形理论对各状态 AZ91D 的腐蚀形貌进行计算及分析。**结果** 在同一腐蚀时间, 各状态 AZ91D 在模拟海水中出现更多的腐蚀区域, 成膜铸态及半固态的腐蚀最早出现于膜层组织的裂纹处。在电化学实验中, 随着电解液 NaCl 质量分数升高至 3.5%, 未成膜铸态及半固态的腐蚀电位分别从 -1.4111 V 和 -1.4323 V 下降为 -1.5066 V 和 -1.5089 V, 电流密度分别从  $6.270 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> 和  $9.847 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> 上升为  $4.863 \times 10^{-9}$  A/m<sup>2</sup> 和  $8.396 \times 10^{-9}$  A/m<sup>2</sup>; 成膜铸态及半固态的腐蚀电位分别从 -1.3884 V 和 -1.3430 V 下降为 -1.4856 V 和 -1.4331 V, 电流密度分别从  $5.854 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> 和  $8.592 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> 下降为  $2.050 \times 10^{-11}$  A/m<sup>2</sup> 和  $1.189 \times 10^{-11}$  A/m<sup>2</sup>。**结论** 在分形计算中, 随着腐蚀液浓度或腐蚀时间的上升, 铸态及半固态 AZ91D 的腐蚀倾向和腐蚀速率提高; 膜层的腐蚀倾向提高, 腐蚀速率降低。同时, 各状态 AZ91D 的分形维数  $D_H$  随腐蚀程度的增加而增大,  $\Delta\alpha$  值随腐蚀均匀性的降低而增大。

**关键词:** AZ91D; 半固态; 膜层; 腐蚀形貌; 分形理论

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0235-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.027

## Corrosion Behavior of Corrosion Resistant Film on AZ91D Magnesium Alloys

LAI Yong-lai<sup>a</sup>, LI Wang<sup>b</sup>, JIN Hua-lan<sup>b</sup>, PENG Wen-yi<sup>b</sup>, GUO Hong-min<sup>b</sup>, YANG Xiang-jie<sup>a</sup>

(a.School of Mechanical and Electronic Engineering, b.School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**ABSTRACT:** The work aims to obtain AZ91D magnesium alloys with better corrosion resistance. The corrosion characteristics of as-cast, semi-solid, film-forming as-cast and film-forming semi-solid AZ91D in simulated normal saline (0.9%NaCl) and simulated seawater (3.5%NaCl) were studied, and the fractal theory was introduced to characterize the corrosion degree and uniformity. Through NaCl solution corrosion and electrochemical corrosion of AZ91D in different states, the corrosion

收稿日期: 2020-04-28; 修订日期: 2020-06-08

Received: 2020-04-28; Revised: 2020-06-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51401101)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51401101)

作者简介: 赖勇来 (1976—), 男, 工程师, 主要研究方向: 镁合金腐蚀。

Biography: LAI Yong-lai (1976—), Male, Engineer, Research focus: corrosion of magnesium alloys.

通讯作者: 金华兰 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向: 合金腐蚀与防护。邮箱: hualanjin@ncu.edu.cn

Corresponding author: JIN Hua-lan (1976—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and defense of alloys. E-mail: hualanjin@ncu.edu.cn

引文格式: 赖勇来, 李旺, 金华兰, 等. AZ91D 镁合金耐腐蚀性膜层的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 235-243.

LAI Yong-lai, LI Wang, JIN Hua-lan, et al. Corrosion behavior of corrosion resistant film on AZ91D magnesium alloys[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 235-243.

morphologies were analyzed by SEM and energy spectrum (EDS). Meanwhile, fractal theory was introduced to calculate and analyze the corrosion morphologies of AZ91D in various states. At the same corrosion time, more corrosion zones appeared on AZ91D in each state in the simulated seawater. The corrosion of film forming state and semi-solid state firstly appeared at the crack of film structure. In electrochemical experiments, as the concentration of electrolyte increased to 3.5%, the corrosion potential of unformed film casting and semi-solid state decreased from  $-1.4111$  V and  $-1.4323$  V to  $-1.5066$  V and  $-1.5089$  V, and the current density increased from  $6.270 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> and  $9.847 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> to  $4.863 \times 10^{-9}$  A/m<sup>2</sup> and  $8.396 \times 10^{-9}$  A/m<sup>2</sup>. The corrosion potential in the as-cast and semi-solid state decreased from  $-1.3884$  V and  $-1.3430$  V to  $-1.4856$  V and  $-1.4331$  V, and the current density decreased from  $5.854 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> and  $8.592 \times 10^{-10}$  A/m<sup>2</sup> to  $2.050 \times 10^{-11}$  A/m<sup>2</sup> and  $1.189 \times 10^{-11}$  A/m<sup>2</sup>. In the fractal calculation, with the increase of the concentration of corrosion solution or the corrosion time, the corrosion tendency and corrosion rate of as-cast and semi-solid AZ91D increase, and the corrosion tendency of the film increases, but the corrosion rate decreases. At the same time, the  $D_H$  fractal dimension of different AZ91D increases with the increase of the corrosion degree, and  $\Delta$ value increases as the corrosion uniformity decreases.

**KEY WORDS:** AZ91D; semi-solid; film; corrosion morphology; fractal theory

镁合金作为新一代高科技材料的理想基体, 具有高的比强度和比刚度, 良好的导热、导电、电磁屏蔽以及生物相容性等众多优异性能<sup>[1-5]</sup>, 但是由于其化学性质活泼, 耐蚀性极差, 严重制约了镁合金的大规模应用<sup>[6-12]</sup>, 提高耐蚀性能成为镁合金应用的关键问题之一。目前, R. Vaira Vignesh 等<sup>[13]</sup>制备的含 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的 AZ91D 镁合金表面复合材料, 通过 ZrO<sub>2</sub> 精细分布提高累积表面电位, 进而提高其材料的耐蚀性能。周亚茹等<sup>[14]</sup>通过在 AZ91D 表面制备了 TiN 纳米粒子掺杂的 Ni-P-TiN 复合涂层, 有效地提高了涂层的长期耐蚀性能。有些研究者采用不同工艺在镁合金表面化学成膜来提高其耐腐蚀性<sup>[15-19]</sup>。不管何种防护方法, 最终防护层的耐腐蚀行为至关重要, 可以为镁合金耐蚀性转化膜新工艺的探索提供一定的参考价值。

同时, 分形<sup>[20-24]</sup>自提出以后, 就在处理复杂图形方面展现出独特优势。MANDELBROT<sup>[25]</sup>在 1984 年首次将分形概念用于金属材料研究, 其通过分形维数描述了金属材料的断口形貌特征, 取得了较好的研究效果, 因此分形也被用来表征镁合金膜层的腐蚀。目前关于磷酸盐转化膜增强镁合金耐蚀性的研究较多, 但用分形理论表征 AZ91D 钡基磷酸盐转化膜腐蚀行为的研究相对较少。本文以 AZ91D 镁合金的四种表面组织状态(铸态及半固态、成膜铸态及成膜半固态)为研究对象, 研究其在模拟生理盐水和海水环境中的腐蚀特征, 并引入分形理论, 进一步分析 AZ91D 各组织状态的腐蚀规律, 为镁合金防护膜新技术的开发奠定理论基础。

## 1 试验

实验材料为铸态 AZ91D 镁合金和半固态 AZ91D 镁合金, 试样的尺寸为 15 mm×10 mm×5 mm。按照本课题组成员<sup>[20]</sup>的整套成膜工艺, 以铸态及半固态 AZ91D 镁合金试样为基体材料, 进行化学成膜, 获

得具有磷酸钡膜层的铸态及半固态 AZ91D 镁合金试样。采用 S-3000N 型扫描电子显微镜分别进行成膜组织膜层扫描形貌 (SEM) 及能谱 (EDS) 分析。

采用 S-3000N 型扫描电子显微镜对铸态及半固态 AZ91D 镁合金在 0.9% 和 3.5% 的氯化钠溶液中室温腐蚀 1、2、4 h 后的表面腐蚀形貌进行观察和分析。对成膜铸态及半固态 AZ91D 镁合金在 0.9% 和 3.5% 的氯化钠溶液中室温腐蚀 0、2、5、10 h 后的表面腐蚀形貌进行观察和分析。将腐蚀后的形貌照片导入 ImageJ 分形软件系统, 对图像进行形貌特征提取。运用 Fractal Count 插件计算分形维数  $D_H$ , Frac Lac 插件测试多重分形谱, 并根据所得数据对腐蚀过程进行分析。

采用科斯特 CorrTest 电化学工作站对封装后的铸态及半固态和成膜铸态及半固态 AZ91D 镁合金分别进行电化学曲线测试。在室温下, 采用三电极体系, 以镁合金为工作电极, 以铂片为辅助电极, 饱和甘汞为参比电极, 分别以 0.9% 和 3.5% 的 NaCl 溶液为腐蚀介质, 待电位稳定后进行动电位极化曲线扫描。扫描范围为低于自腐蚀电位 400 mV 至高于约 2000 mV, 扫描速率为 1 mV/s。然后采用 origin 软件对检测数据进行处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌及成分分析

图 1 为未成膜和成膜的铸态及半固态 AZ91D 的组织形貌。AZ91D 铸态基体组织由于其主要是以压力铸造、塑性成形等方法成形, 其组织中晶粒以大块树枝状晶粒为主 (如图 1a 左)。而半固态 AZ91D 镁合金组织采用了本课题组的半固态成形工艺, 树枝状晶粒在成形过程中被搅拌、破碎而消失, 变成了细小的球状或近球状的颗粒均匀分布 (如图 1b 左)。同

时, 铸态化学成膜后的表面形貌 (图 1a 右) 和半固态化学成膜后的表面形貌 (图 1b 右), 均显示基体组织形貌对形成膜层的微观形貌具有一定的影响。从图 1 中对照可以看出, 铸态 AZ91D 镁合金基体的组

织形貌是树枝状, 其表面成膜后的微观组织形貌也呈现树枝状; 半固态 AZ91D 镁合金基体的组织形貌是细小圆整的近球状颗粒, 其表面膜层的微观组织形貌也呈现圆整堆积状。

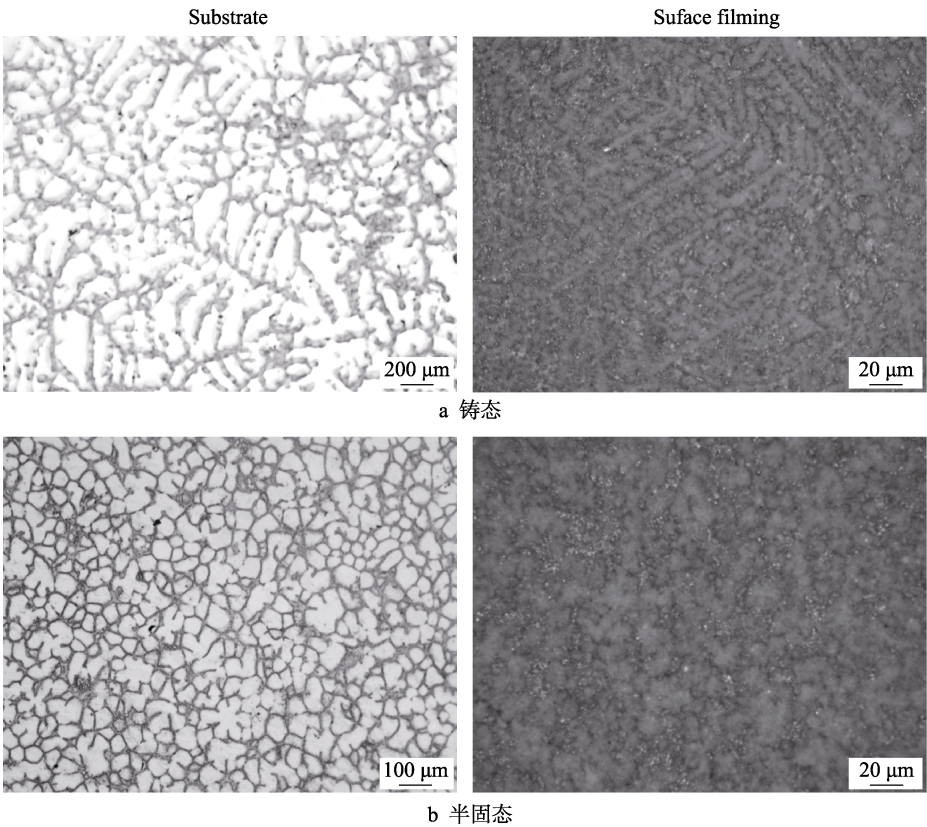


图 1 AZ91D 镁合金表面组织形貌  
Fig.1 Surface morphology of AZ91D magnesium alloy: (a) as-cast, (b) semisolid

表 1 为膜层组织的元素含量分布情况。可以看出, 成膜组织主要沉积元素有 O、Ba、P、Si、Na 等, 表明主要元素都参与了成膜过程。另外, 对于同一成膜组织, 膜层微观区颜色 (白或暗) 与该处的成分有关, 主要与 Ba、O 及 Mg 元素的相对含量有关, 并且当 Ba 的相对含量较高时, Mg 含量较低处展现出较白, 反之则较暗, 而其他元素影响不大。

表 1 镁合金膜层元素含量分布  
Tab.1 Element content of films on magnesium wt.%

Element	As-cast film forming		Semisolid film forming	
	The whiter area	The darker area	The whiter area	The darker area
O	22.57	33.46	35.56	29.92
Ba	50.84	32.39	34.90	28.18
Na	3.22	5.26	5.30	5.87
Al	5.35	7.86	6.86	8.51
Mg	3.47	7.10	3.79	10.95
Si	5.98	6.18	7.00	6.77
P	8.93	7.75	6.59	9.8

2.2 在 NaCl 溶液中的腐蚀行为

图 2、图 3 分别为不同状态 AZ91D 镁合金在 0.9% NaCl、3.5% NaCl 中腐蚀不同时间的形貌, 展示了不同状态 AZ91D 镁合金在 NaCl 中的腐蚀过程。在相同的 NaCl 腐蚀浓度下, 铸态及半固态 AZ91D 镁合金都有相似的腐蚀规律, 即腐蚀初期阶段是均匀腐蚀, 随着时间的延长, 两者的局部区域都出现集中点蚀。这可能与金属微观组织成分分布、微观晶粒状态不同, 从而导致微观区域腐蚀电位不同, 并影响内部的腐蚀微电池数量及大小等因素有关。在同一腐蚀浓度和腐蚀时间下, 半固态镁合金腐蚀程度较铸态镁合金更严重, 可能由于半固态组织的晶粒细小, 出现更多的晶界, 加大了晶界腐蚀。因此, 尽管铸态和半固态合金的成分相同, 但微观结构不同势必导致两种状态的 AZ91D 镁合金的耐蚀性有差异。

对于成膜的铸态及半固态 AZ91D 镁合金来说, 表面腐蚀一开始主要发生在膜层的裂纹处, 随后膜层才出现较多的点蚀坑, 随着腐蚀时间的延长, 点蚀坑逐渐向四周扩大, 膜层裂纹处的腐蚀也在一直进行, 可见减少裂纹数量对提高膜层耐蚀性有重要作用。同



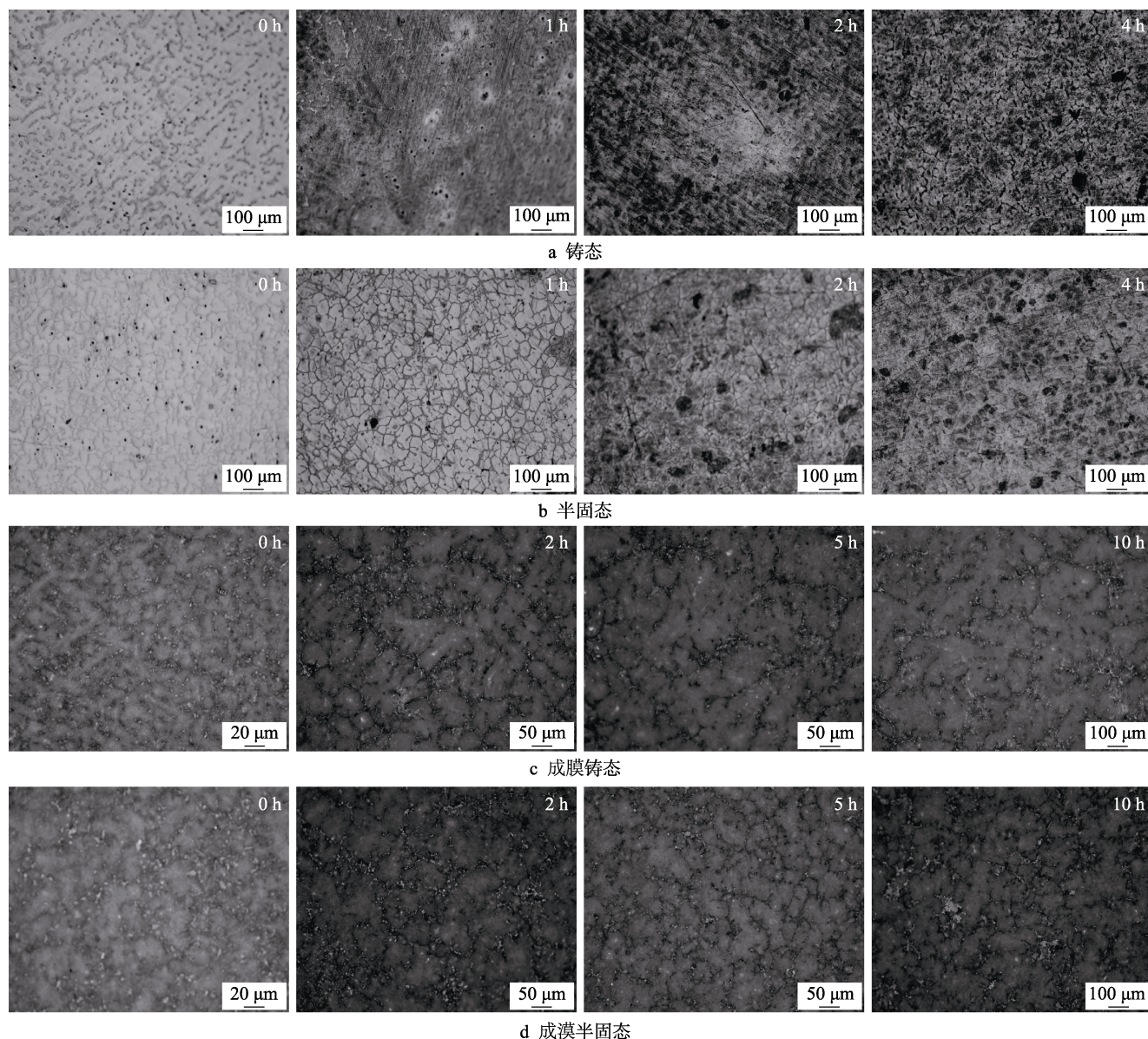


图 2 不同状态 AZ91D 镁合金在 0.9% NaCl 中腐蚀不同时间的形貌

Fig.2 Corrosion morphology of AZ91D magnesium alloy of different states in 0.9% NaCl for different time: (a) as-cast, (b) semisolid, (c) as-cast film forming, (d) semisolid film forming

时,当腐蚀时间相同时,各状态 AZ91 的镁合金的腐蚀程度随着 NaCl 溶液浓度的增加而增加。对于同一状态的镁合金,如铸态镁合金,在相同的腐蚀条件下,成膜后的镁合金的耐腐蚀性能比基体的更好。

表 2 为成膜的铸态及半固态在 0.9%和 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后膜层表面的元素分布情况。对比未腐蚀前膜层的元素分布情况,可以表明:对同一成膜组织,同一微观区域(如膜层较白、暗处),经不同程度腐蚀后,该处 O 元素含量明显提高,如对于铸态成膜组织,膜层较白处,腐蚀前 O 含量为 22.57%,腐蚀后变为约 35.16%,对于半固态成膜组织亦如此。另外,对腐蚀后不同腐蚀程度区域,随腐蚀程度的增强,该处所含 O 元素含量呈连续上升趋势,说明 O 元素参与了膜层腐蚀过程,且氧元素有利于加快腐蚀。同

时,在膜层 Ba 元素含量较高处,腐蚀程度相对较轻,如在腐蚀后的膜层表面 Ba 含量较高的白色处,比含量较低的暗处的腐蚀明显更轻,因此膜层较白处可能生成了某种含钡物,它可以显著提高膜层的耐蚀性。

### 2.3 电化学分析

图 4 为不同状态 AZ91D 镁合金的极化曲线。在 0.9%NaCl 溶液中,各状态 AZ91D 镁合金的极化曲线较为相似;而在 3.5%NaCl 溶液中,AZ91D 镁合金成膜组织的极化曲线与未成膜组织的极化曲线相差较大,即同一腐蚀电位时,未成膜组织与成膜组织的腐蚀电流相差明显。因此,不同浓度下,化学膜层对组织耐蚀性的作用不同,腐蚀液浓度越大,膜层耐蚀性效果越明显。



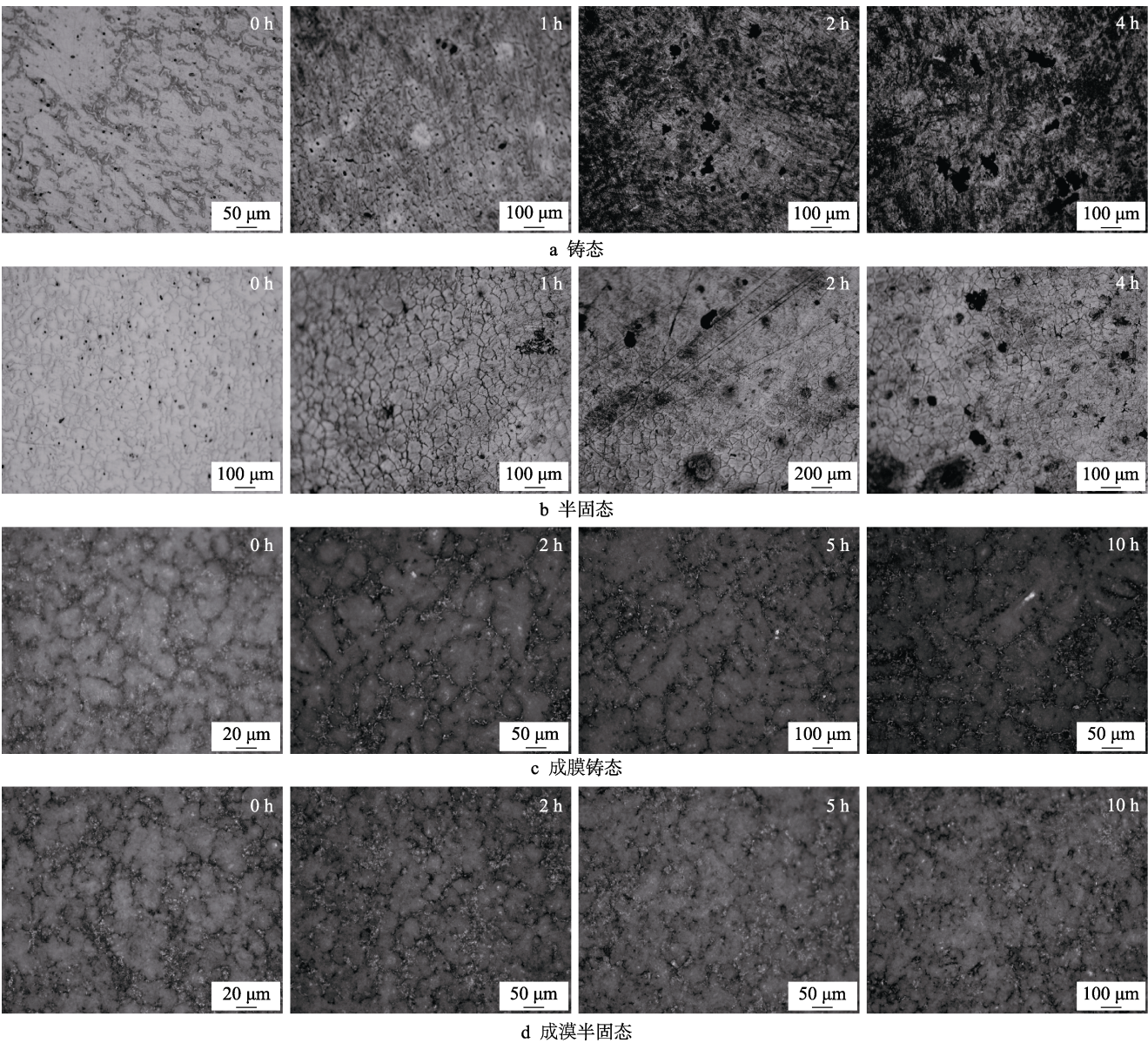


图 3 不同状态 AZ91D 镁合金在 3.5% NaCl 中腐蚀不同时间的形貌  
Fig.3 Corrosion morphology of AZ91D magnesium alloy of different states in 3.5% NaCl for different time: (a) as-cast, (b) semisolid, (c) as-cast film forming, (d) semisolid film forming

表 2 膜层表面腐蚀后元素分布  
Tab.2 Distribution of coating element content after corrosion

													wt. %
Element	As-cast film forming						Semisolid film forming						
	3.5%NaCl			0.9%NaCl			3.5%NaCl			0.9%NaCl			
	White	Dark	Pit	White	Dark	Pit	White	Dark	Pit	White	Dark	Pit	
O	35.16	41.86	42.02	25.28	30.33	33.91	30.55	31.5	41.3	20.31	29.6	31.63	
Ba	31.56	21.82	29.62	33.88	43.84	8.61	39.17	27.78	14.19	43.9	48.11	11.21	
Na	2.95	2.40	3.75	1.96	1.84	1.78	2.78	2.24	2.90	1.56	1.58	1.52	
Mg	3.92	9.43	4.41	3.02	3.89	26.01	3.99	13.59	13.53	3.08	3.03	28.47	
Al	6.64	7.30	6.22	7.43	9.29	18.54	5.02	10.2	8.02	5.86	9.23	20.15	
F	3.10	3.81	5.31	2.79	2.03	2.46	4.03	2.87	9.31	2.91	1.89	4.76	
Si	12.3	6.46	2.08	8.03	7.40	4.39	7.77	4.35	1.9	8.44	4.93	3.98	
p	4.36	6.91	5.98	5.55	1.38	3.97	6.69	7.17	7.27	13.85	1.63	4.83	
Cl	0	0	0.61	0	0	0.3	0	0	0.58	0	0	0.29	

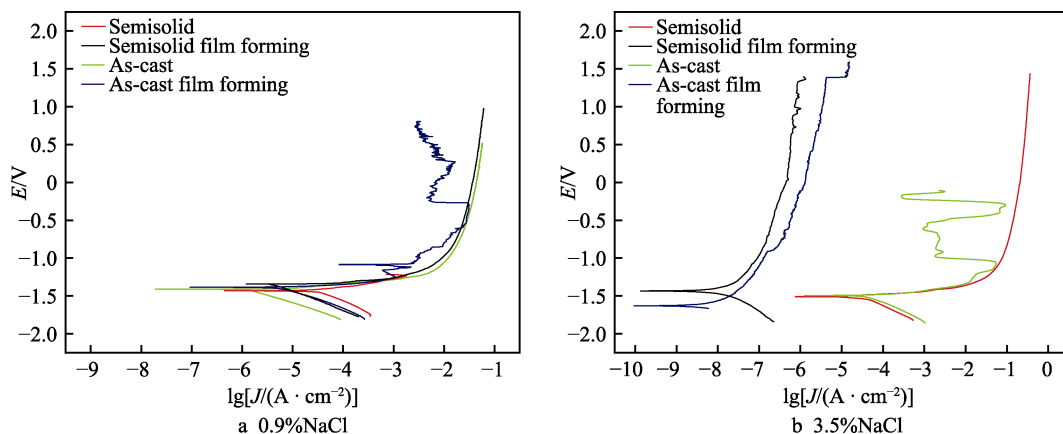


图 4 各状态 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of AZ91D magnesium alloy of different states in NaCl solution

表 3 为各镁合金试样自腐蚀电位和腐蚀电流密度。当电解液浓度增大时, 未成膜铸态及半固态 AZ91D 镁合金的腐蚀电位降低, 但电流密度却增大; 成膜的铸态及半固态 AZ91D 镁合金的腐蚀电位和电流密度都降低。上述结果表明, 未成膜的铸态及半固态 AZ91D 镁合金随着腐蚀液浓度的增大, 其腐蚀倾

表 3 各状态 AZ91D 试样自腐蚀电位和腐蚀电流密度值  
Tab.3 Self-corrosion potential and corrosion current density of AZ91D samples in various states

Corrosive liquid	Simple	$E/V$	$J_0/(\times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$
0.9%NaCl	As-cast	-1.4111	6.270
	As-cast film	-1.3884	5.854
	Semisolid	-1.4323	9.847
	Semisolid film	-1.3430	8.592
3.5%NaCl	As-cast	-1.5066	48.63
	As-cast film	-1.4856	0.2050
	Semisolid	-1.5089	83.96
	Semisolid film	-1.4331	0.1189

向增大, 腐蚀速率也增大; 但成膜的铸态及半固态 AZ91D 镁合金随着腐蚀液浓度的增大, 腐蚀倾向增大, 腐蚀速率却降低。这可能是成膜的镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的钝化效果比 0.9%NaCl 溶液中的更好, 也可能是成膜的镁合金在较高浓度 NaCl 溶液中更容易钝化。同时, 在同一浓度 NaCl 腐蚀液中, 成膜的镁合金的腐蚀电位均大于其未成膜的腐蚀电位, 表明磷酸钡膜层显著降低了铸态及半固态 AZ91D 镁合金的腐蚀倾向, 提高了镁合金基体的抗腐蚀性。

## 2.4 分形计算分析

图 5 为铸态 AZ91D 试样在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀 1、2、4 h 后腐蚀形貌的特征提取图像, 更加明显地展示了铸态 AZ91D 在 NaCl 溶液中的腐蚀过程。在 3.5%NaCl 溶液腐蚀 1 h 后, 铸态 AZ91D 表面为均匀腐蚀, 如图 5a 所示。当腐蚀时间延长到 2 h 时, 铸态试样的腐蚀程度增大, 表面出现集中点蚀, 如图 5b 所示。当腐蚀时间为 4 h 时, 铸态试样的腐蚀程度更大, 表面的点蚀更加集中, 蚀坑也更大。

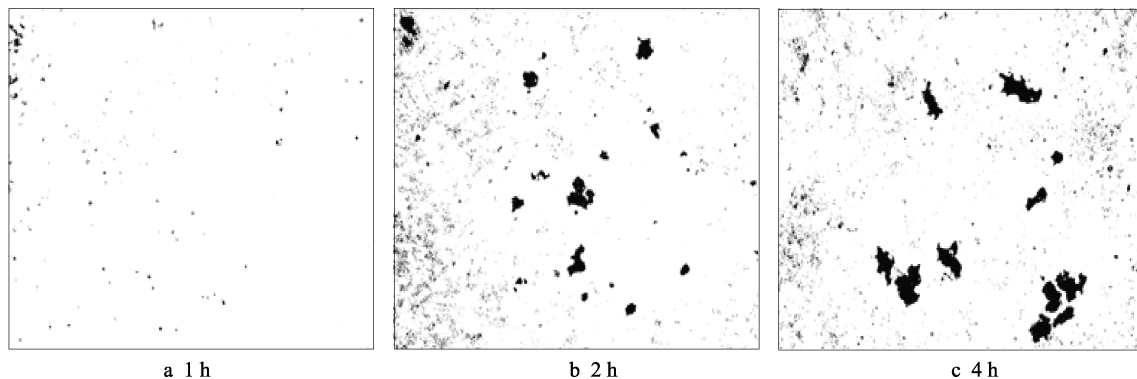


图 5 铸态试样在 3.5%NaCl 中腐蚀不同时间后腐蚀形貌的特征提取图像  
Fig.5 Feature extraction images of the corrosion morphology of as-cast samples after corrosion in 3.5% NaCl solution

腐蚀形貌局部与整体在多方面具有统计意义上的相似性, 即自相似性。分形维数  $D_H$  就是表征这种

相似程度的重要参数。其常用 Hausdorff 维数定义: 对于任何一个有确定维数的几何体, 若用与它维数相同



的单位尺度  $r$  去度量,其中  $N(r)$  与  $r$  之间存在如下关系:

$$N(r) \propto r^{-D_H} \quad (1)$$

其中,  $N(r)$  是单位尺度  $r$  的数目。同时对式(1)两边取自然对数,可得:

$$D_H = \frac{\ln N(r)}{\ln r^{-1}} \quad (2)$$

式中:  $D_H$  为 Hausdorff 维数<sup>[20]</sup>。图 6 为 AZ91D 镁合金试样腐蚀形貌的分形维数值  $D_H$ 。在 0.9% 和

3.5%NaCl 溶液中,铸态及半固态试样腐蚀 1、2、4 h 后的腐蚀形貌的分形维数呈增大趋势,成膜铸态及成膜半固态试样腐蚀 2、5、10 h 后的腐蚀形貌的分形维数也呈增大趋势。在相同腐蚀时间下,铸态、半固态、成膜铸态、成膜半固态 AZ91D 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的分形维数大于 0.9%NaCl 溶液的。对比图 2、图 3 和图 5 所得结果,可以表明:镁合金腐蚀形貌的分形维数  $D_H$  随着腐蚀程度的增大而增大。

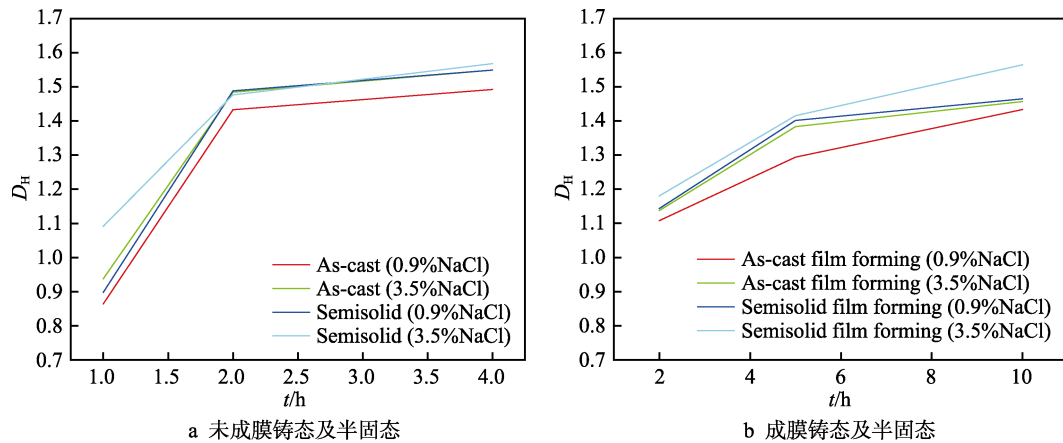


图 6 AZ91D 镁合金试样腐蚀形貌的分形维数  $D_H$

Fig.6 Fractal dimension of the corrosion morphology of AZ91D magnesium alloy samples  $D_H$ : (a) as-cast and semi-solid state; (b) film-forming as-cast state and semi-solid state

图 7 为 AZ91D 镁合金试样多重分形谱宽随时间变化的曲线。分析未成膜镁合金试验组发现:随着腐蚀时间的延长,多重分形谱宽  $\Delta\alpha$  基本上都逐渐呈增大趋势,如铸态 (3.5%) 组,由 1 h 时的 0.7083,增加到 2 h 时的 0.8781,再继续增加到 4 h 时的 0.9093。根据多重分形理论可知,多重分形谱宽  $\Delta\alpha$  逐渐增大,腐蚀形貌 (如腐蚀区域、腐蚀坑等) 分布变得越不均匀,这与图 3 中的腐蚀特点相吻合:由开始材料表面的较均匀腐蚀 (均匀性好) 变为后面的较为集中的局

部腐蚀 (如形成蚀坑、蚀坑变大),腐蚀越来越不均匀。另外,对于成膜的镁合金,  $\Delta\alpha$  却总体呈现先增大后变小的趋势,如铸态成膜 (3.5%) 组,由 2 h 时的 1.2758,变为 5 h 的 1.3068,再变为 10 h 的 1.2051,即首先是不均匀腐蚀,随着腐蚀的进行又变得相对均匀,这也较好地与图 3 的分析相符合:早期成膜试样的腐蚀主要在裂纹处发生,腐蚀不均匀,随着腐蚀时间的延长,膜层表面上也开始出现腐蚀,这样就出现了较为均匀的腐蚀形貌。

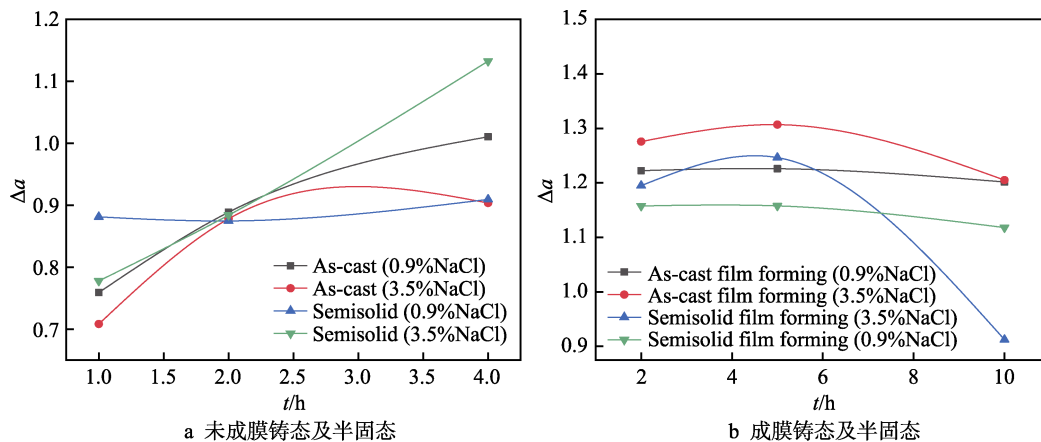


图 7 AZ91D 镁合金试样多重分形谱宽  $\Delta\alpha$

Fig.7 Multifractal spectrum width of AZ91D magnesium alloy sample  $\Delta\alpha$ : (a) as-cast and semi-solid state; (b) film-forming as-cast state and semi-solid state

图 8 为 AZ91D 镁合金试样  $\Delta f(\alpha)$  随时间变化的曲线。 $\Delta f(\alpha)$  反映了多重分形谱的形状特征:图 8 中各

组数据都满足  $\Delta f(\alpha) > 0$ , 呈左钩状,表明概率分布很大程度上取决于最大概率子,这也说明各试样腐蚀整

体上是均匀的。同时,通过观察  $\Delta f(\alpha)$  大小变化与形貌腐蚀不均匀程度之间的关系,也可发现,当腐蚀形

貌变得不均匀时,  $\Delta f(\alpha)$  值变得更大,说明  $\Delta f(\alpha)$  值也可反映腐蚀形貌的均匀程度。

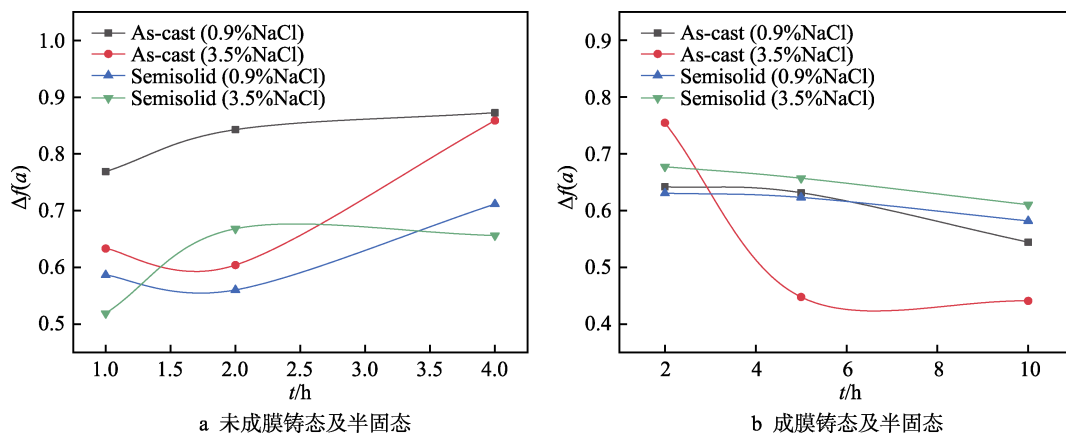


图 8 AZ91D 镁合金试样  $\Delta f(\alpha)$  变化曲线

Fig.8  $\Delta f(\alpha)$  curve of AZ91D magnesium alloy sample: (a) as-cast and semi-solid state; (b) film-forming as-cast state and semi-solid state

因此,通过多重分形谱函数相关数据分析,发现镁合金腐蚀形貌具有良好的多重分形特征,利用分形计算分析不仅较好地反映了镁合金各个腐蚀时间状态下的腐蚀形貌特点,同时也可以验证未成膜镁合金和成膜镁合金的实际腐蚀行为。

### 3 结论

1) 铸态及半固态 AZ91D 镁合金基体在腐蚀初期阶段都是均匀腐蚀,随着时间的延长,两者的局部区域出现集中点蚀。成膜后的铸态及半固态 AZ91D 镁合金膜层组织的腐蚀,一开始主要发生在膜层的裂纹处,然后出现点蚀坑,随着腐蚀的进行,点蚀坑逐渐扩大。

2) 铸态及半固态 AZ91D 镁合金的腐蚀倾向和腐蚀速度都随腐蚀溶液溶度的增加而增加,成膜铸态及半固态 AZ91D 镁合金的整体腐蚀倾向与未成膜的相似,但成膜后的腐蚀速率却因钝化效果而比未成膜的低。

3) 不同组织状态 AZ91D 镁合金在 0.9% 和 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀形貌具有简单分形特征和多重分形特征。随着腐蚀程度的增加,简单分形中的分形维数也增加;当腐蚀均匀性降低时,多重分形中的  $\Delta \alpha$  逐渐增大。

#### 参考文献:

[1] ZHU S, EASTON M, ABBOTT T B, et al. Evaluation of magnesium die-casting alloys for elevated temperature applications: Microstructure, tensile properties, and creep resistance[J]. Metallurgical and materials transactions A: Physical metallurgy and materials science, 2015, 46(8): 3543-3554.

[2] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 37-45.  
DING Wen-jiang, WU Yu-juan, PENG Li-ming, et al. New progress in the research and application of high performance magnesium alloys[J]. Materials China, 2010, 29(8): 37-45.

[3] ZENG R, DIETZEL W, WITTE F, et al. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials[J]. Advanced engineering materials, 2008, 10(8): B3-B14.

[4] 蔡年生. 国外鱼雷动力电池的发展及应用[J]. 鱼雷技术, 2003(1): 12-16.  
CAI Nian-sheng. Development and application of torpedo power battery abroad[J]. Journal of underwater unmanned systems, 2003(1): 12-16.

[5] 杨乐, 张星, 李保成, 等. Mg-13Gd-4Y-2Zn-0.5Zr 稀土镁合金的电磁屏蔽性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(20): 79-81.  
YANG Le, ZHANG Xing, LI Bao-cheng, et al. Electromagnetic shielding properties of Mg-13Gd-4Y-2Zn-0.5Zr-rare earth magnesium alloy[J]. Thermal processing technology, 2017, 46(20): 79-81.

[6] ATRENS A, SONG G L, LIU M, et al. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion[J]. Advanced engineering materials, 2015, 17(4): 400-453.

[7] REIDAR T, HANS H, MAY-BRITT H B, et al. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions[J]. Corrosion, 1977, 17(4): 353-365.

[8] 陈振华, 严红革, 陈吉华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 23-25.  
CHEN Zhen-hua, YAN Hong-ge, CHEN Ji-hua. Magnesium alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 23-25.

[9] COWAN K G, HARRISON J A. The dissolution of



- magnesium in  $\text{Cl}^-$  and  $\text{F}^-$  containing aqueous solution[J]. *Electrochem acta*, 1979, 24: 301-308.
- [10] 于生海. AZ 系镁合金在模拟海水介质中的腐蚀行为[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- YU Sheng-hai. Corrosion behavior of AZ magnesium alloys in simulated seawater[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [11] 徐萍. Ce、Nd、Sr 对 AZ91 镁合金显微组织和腐蚀性能的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- XU Ping. Effects of Ce, Nd and Sr on microstructure and corrosion properties of AZ91 magnesium alloys[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005
- [12] JIN Tao, XIE Zong-li, FULLSTON D, et al. Corrosion resistance of copolymerization of acrylamide and acrylic acid grafted graphene oxide composite coating on magnesium alloy[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 136: 105222.
- [13] VIGNESH R V, PADMANABAN R, GOVINDARAJU M, et al. Investigations on the corrosion behaviour and biocompatibility of magnesium alloy surface composites AZ91D-ZrO<sub>2</sub> fabricated by friction stir processing[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2019, 97(5): 261-270.
- [14] ZHOU Y R, ZHANG S, NIE L L, et al. Electrodeposition and corrosion resistance of Ni-P-TiN composite coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2976-2987.
- [15] 张新宇, 唐聿明, 赵旭辉, 等. 硬脂酸添加剂对 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 220-226.
- ZHANG Xi-yu, TANG Yu-ming, ZHAO Xu-hui, et al. Effect of stearic acid additive on corrosion resistance of anodic oxidation film of AZ91D magnesium alloy[J]. *Surface technology*, 2020, 49(2): 220-226.
- [16] 崔学军, 刘春海, 杨瑞嵩, 等. 镁合金 AZ91D 无铬磷化膜的形貌及其耐蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(5): 394-396.
- CUI Xue-jun, LIU Chun-hai, YANG Rui-song, et al. Morphology and corrosion resistance of chromium free phosphating film of magnesium alloy AZ91D[J]. *Journal of corrosion and protection*, 2012, 33(5): 394-396.
- [17] ZHANG C, LIU B, YU B, et al. Influence of surface pretreatment on phosphate conversion coating on AZ91 Mg alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 57: 414-425.
- [18] 周志彬, 冯毅. 偏钒酸铵对 AZ91D 镁合金表面磷酸盐转化膜的耐腐蚀性能影响的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(3): 310-314.
- ZHOU Zhi-bin, FENG Yi. Study on the influence of ammonium metavanadate on the corrosion resistance of phosphate conversion film on the surface of AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2019, 31(3): 310-314.
- [19] 曾纪勇, 郭兴伍, 郭嘉成, 等. 镁合金表面新型高耐蚀性植酸化学转化膜的制备[J]. *表面技术*, 2019, 48(10): 230-237.
- ZENG Ji-yong, GUO Xing-wu, GUO Jia-cheng, et al. Preparation of novel high corrosion resistance phytation-acidification conversion film for magnesium alloy surface[J]. *Surface technology*, 2019, 48(10): 230-237.
- [20] 石英, 肖金生, 李亚奎, 等. PEM FC 扩散层微结构的分形维[J]. *电源技术*, 2006(6): 458-460.
- SHI Ying, XIAO Jin-sheng, LI Ya-kui, et al. Fractal dimension of PEM FC diffusion layer microstructure[J]. *Power technology*, 2006(6): 458-460.
- [21] 邵元智, 钟伟荣, 任山, 等. 纳米团聚生长的多重分形谱[J]. *物理学报*, 2005(7): 3290-3296.
- SHAO Yuan-zhi, ZHONG Wei-rong, REN Shan, et al. Multifractal spectra of nanometer agglomeration growth[J]. *Acta phys sin*, 2005(7): 3290-3296.
- [22] 刘洋, 杨弋涛, 姜磊, 等. 基于多重分形理论的球铁石墨颗粒分散均匀性的分析[J]. *铸造*, 2007(2): 167-169.
- LIU Yang, YANG Yi-tao, JIANG Lei, et al. Analysis of dispersion uniformity of nodular iron graphite particles based on multifractal theory[J]. *Foundry*, 2007(2): 167-169.
- [23] 孙霞, 吴自勤, 黄昀. 分形原理及其应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003: 23-88.
- SUN Xia, WU Zi-qin, WU Huang-yun. Fractal principle and its application[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2003: 23-88.
- [24] 赖勇来, 陈文峰, 胡志文, 等. 镁合金腐蚀及其腐蚀形貌分形[J]. *材料保护*, 2018, 51(6): 28-32.
- LAI Yong-lai, CHEN Wen-feng, HU Zhi-wen, et al. Magnesium alloy corrosion and its corrosion morphology fractal[J]. *Materials protection*, 2018, 51(6): 28-32.
- [25] MANDELBROT B B, PASSOJA D E, PAULLAY A J. Fractal character of fracture surfaces of metals[J]. *Nature*, 1984, 308(5961): 721-722.
- [26] 陈祥, 危仁杰, 杨湘杰, 等. 镁合金零件表面化学改性技术[J]. *表面技术*, 2005(6): 54-56.
- CHEN Xiang, WEI Ren-jie, YANG Xiang-jie, et al. Surface modification technology of magnesium alloy parts[J]. *Surface technology*, 2005(6): 54-56.