



含钇 AZ91 镁合金在 连续浸泡与干湿交替环境中的腐蚀行为

张 明¹, 贾瑞灵¹, 张贵龙¹, 郭 锋¹, 张 伟², 王福会²

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 研究添加不同含量稀土钇(Y)的 AZ91 镁合金在连续浸泡及干湿交替腐蚀环境中的腐蚀行为。结果表明: 添加稀土 Y 的 AZ91 镁合金, 腐蚀形貌转变为“丝状”腐蚀; 在连续浸泡溶液环境中, 腐蚀沿着同一条“丝”发展。而在干湿交替腐蚀环境中, 腐蚀主要在湿环境下产生和发展, 在干环境下停滞。重新置入湿环境时, 旧的腐蚀“丝”不会明显发展, 而会形成新的腐蚀“丝”, 镁合金表面“丝状”腐蚀数量随干湿交替循环腐蚀次数增加而增多。“丝状”腐蚀形貌的形成是由于稀土添加降低了 Al 元素在晶界上的分布, 使得表面析氢腐蚀不易受到阻碍, 腐蚀以“腐蚀丝”末端持续析氢向前发展。电化学阻抗测试结果表明: 干湿交替腐蚀环境中的电荷转移电阻明显低于连续浸泡环境中对应的电荷转移电阻, 这是因为干湿交替过程中, 薄液膜的存在延长了镁合金的析氢时间, 而干环境的干燥作用破坏了镁合金表面膜的完整性。

关键词: 镁合金; 腐蚀; 干湿交替; 稀土; 电化学阻抗

中图分类号: TG172.5

文献标志码: A

Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloys with yttrium under immersion and dry-wet cyclic environments

ZHANG Ming¹, JIA Rui-ling¹, ZHANG Gui-long¹, GUO Feng¹, ZHANG Wei², WANG Fui-hui²

(1. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The corrosion behavior of AZ91 magnesium alloys with different additions of rare earth yttrium under immersion and dry-wet cyclic environments was studied. The results show that the differences in corrosion morphologies can be found between AZ91 alloy and the alloys with Y additions. The corrosion morphology of the original AZ91 alloy is featured with localized corrosion morphology while the corrosion morphologies of the alloys with Y additions are characterized by filiform corrosion feature. The corrosion extends along the same “line” when the alloys with Y addition are exposed to the immersion environment. However, the corrosion just initiates and develops in wet cyclic period, and suspends during the dry cyclic period when they are exposed to dry-wet cyclic environment. Besides, when the magnesium alloys with Y additions are exposed to the wet environment again, the original filiform corrosion does not extend any more, but new filiform corrosion can be found in other location. With the increase of dry-wet cycles, the number of filiform corrosion on the surface of magnesium alloys increases. The effect of rare earth Y on refining the grain of secondary phase and decreasing the Al distribution along the grain boundaries of the secondary phase leads that hydrogen evolution can not be impeded easily, and corrosion develops in the way of continued hydrogen evolution along the end of corrosion location. This is the reason why the filiform corrosion morphologies form. Electrochemical

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51101082); 金属腐蚀与防护国家重点实验室开放基金资助项目(SKLCP2012KF09)

收稿日期: 2014-10-30; **修订日期:** 2015-09-18

通信作者: 贾瑞灵, 教授, 博士; 电话: 0471-6575752; E-mail: jrl014014@163.com

impedance spectra measurements indicate that the charge transfer resistance tested in dry-wet cyclic environment is much lower than that in immersion environment, suggesting that the magnesium alloys suffer heavier corrosion in dry-wet cyclic environment, which is relate to that the time of hydrogen evolution is prolonged under thin electrolyte layers and the integrity of the surface film of magnesium alloy is broken because of the drying effect under dry environment.

Key words: magnesium alloy; corrosion; dry-wet cyclic; rare earth; electrochemical impedance spectroscopy

近年来为适应节能环保的迫切需求, 镁合金逐渐被用于汽车上的零部件。目前镁合金主要用于制造汽车座椅、仪表盘及车内饰等部件, 但真正能减轻汽车的质量, 镁合金应该被用于惯性质量较大的汽车轮毂等部件。汽车轮毂的服役环境要复杂得多, 雨天的泥水、雪天路面融雪剂的浸蚀, 使其常常处于干湿交替的腐蚀环境中。镁合金在干湿交替环境中的腐蚀将会受到诸多因素的影响。CHEN 等^[1]的研究结果表明温度和湿度的增加, 会加速 AZ91 镁合金在干湿交替环境中的初期腐蚀速率。而 MARTINE 等^[2]的研究表明, AE44 镁合金在干湿交替的盐雾环境中相比较于连续浸泡的溶液环境腐蚀相对较轻, 在连续浸泡环境中存在连续作用的水分因而有更多更大的点蚀生成。

将适量的稀土(RE)添加到 AZ91 镁合金中, 可以提高其室温强度、冲击韧性、抗热裂性能以及高温性能^[3-4]。同样稀土会影响镁及镁合金的耐腐蚀性能^[5-11]。孔凡校等^[5]研究发现 Y 的加入使得 AZ91 镁合金由全面腐蚀向轻微点蚀转变, 耐腐蚀性能得到明显改善。然而 ZHANG 等^[6]研究发现 Mg-Y 合金中随着 Y 元素含量增加, 形成的金属间化合物 $Mg_{24}Y_5$ 数量增多, 使得 $Mg_{24}Y_5$ 与基体间的微电偶腐蚀对增多, 从而加速了合金在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中的腐蚀速率。YANG 等^[7]发现 Gd 不仅可以提高 AM50 的力学性能, 还可以提高其耐腐蚀性。NAM 等^[8]研究发现在 Mg-5Al 基镁合金中加入稀土元素后 α -Mg 的晶粒减小, $Mg_{17}Al_{12}$ 相在晶界上析出减少, 被 Al/Mg-RE 化合物取代, 镁合金的耐腐蚀性提高。ARRABA 等^[9]研究发现加入 Nd 和 Gd 会在 AZ91D 和 AM50 镁合金中形成新的稀土相 Al_2RE 和 Al-Mn-RE, 其电势高于 β 相的而低于 Al-Mn 相的, 因此适当的添加稀土元素有利于减少 Al-Mn 相引起的微电偶腐蚀, 反之过多的稀土相取代了 β 相, 微电偶腐蚀反而加速。李高林等^[10]研究表明适量的稀土 Y 提高了 AZ80 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。钟丽应等^[11]在 AZ91 合金中分别加入 Ce 或 La, 在 3.5% NaCl 溶液中的集气实验及电化学测试均表明适量的 Ce 或 La 有增强 AZ91 耐蚀性的作用。

综上所述, 稀土对于镁合金腐蚀行为的影响与其对显微组织的影响相关, 所以目前的研究主要集中于

稀土镁合金显微组织及其在溶液环境中的腐蚀行为。然而对于一定微结构的镁合金材料, 内部微电偶作用是受环境条件制约的。因此, 本文作者模拟汽车轮毂的服役环境, 设计了干湿交替腐蚀实验与连续浸泡腐蚀实验相对照, 以期探明环境条件的变化对添加不同含量稀土 Y 的 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响。

1 实验

制备合金所用原料为商用 AZ91 镁合金, 其化学成分为 8.84Al、0.68Zn、0.1918Mn、0.0297Si、0.0025Fe、0.0033Cu、0.0009Ni(质量分数, %), 以及 Mg-20%Y(质量分数)中间合金。采用石墨坩埚炉进行镁合金熔炼, 通入 CO_2 及 SF_6 气体进行保护, 加热至 730 °C 搅拌均匀后保温 30 min, 之后倒入金属模具中自然冷却。AZ91 镁合金中稀土添加量如表 1 所列。

表 1 AZ91 镁合金中稀土 Y 添加量

Table 1 Addition of Y in AZ91 magnesium alloys (mass fraction, %)

AZ91	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4
0	0.3% Y	0.6% Y	0.9% Y	1.2% Y

连续浸泡腐蚀实验在 3.5%(质量分数)的氯化钠水溶液中进行。采用数码相机记录样品的腐蚀形貌。在浸泡时间分别为 1、25、49 h 时采用德国 Zennium 电化学工作站进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 测量采用三电极体系、大面积铂片(Pt)为辅助电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极、镁合金为工作电极。扰动电压为 5 mV, 测量的频率范围为 $0.1 \sim 1 \times 10^5$ Hz。

干湿交替腐蚀实验在室温下进行。同样采用 3.5% 的氯化钠水溶液作为腐蚀介质。样品浸泡 1 h 后进行 EIS 测试, 之后置于空气中自然干燥 24 h, 接下来再次浸泡 24 h 后进行 EIS 测试, 此为第一个干湿交替过程。继续在空气中自然干燥 24 h 后再放入溶液中浸泡 24 h, 此为第二个干湿交替过程。并将第二个干湿交替中测得的 EIS 结果与连续浸泡 49 h 的 EIS 结果进行对比。图 1 所示为连续浸泡及干湿交替腐蚀实验方法。

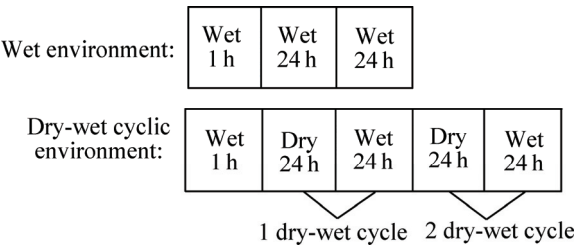


图 1 连续浸泡与干湿交替腐蚀实验方法示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of wet environment and dry-wet cyclic environment methods

由图 1 可见, 在两种不同的腐蚀环境中, 经历湿环境的时间基本相同。

采用日本 SHIMADZU 型电子探针(EPMA)对 AZ91 及合金 1 的 Al 元素分布进行了面扫描。采用激光共聚焦显微镜(ZEISS LSM700 型)原位跟踪镁合金表面的腐蚀过程。

2 结果与讨论

2.1 不同腐蚀环境中的腐蚀形貌

图 2 和 3 所示分别为镁合金连续浸泡与经历干湿交替腐蚀后的腐蚀形貌。对比发现, 没有添加稀土的 AZ91 镁合金, 在两种腐蚀环境中的腐蚀形貌均呈现局部腐蚀特征(如图 2(a)和 3(a))。添加不同含量的稀土

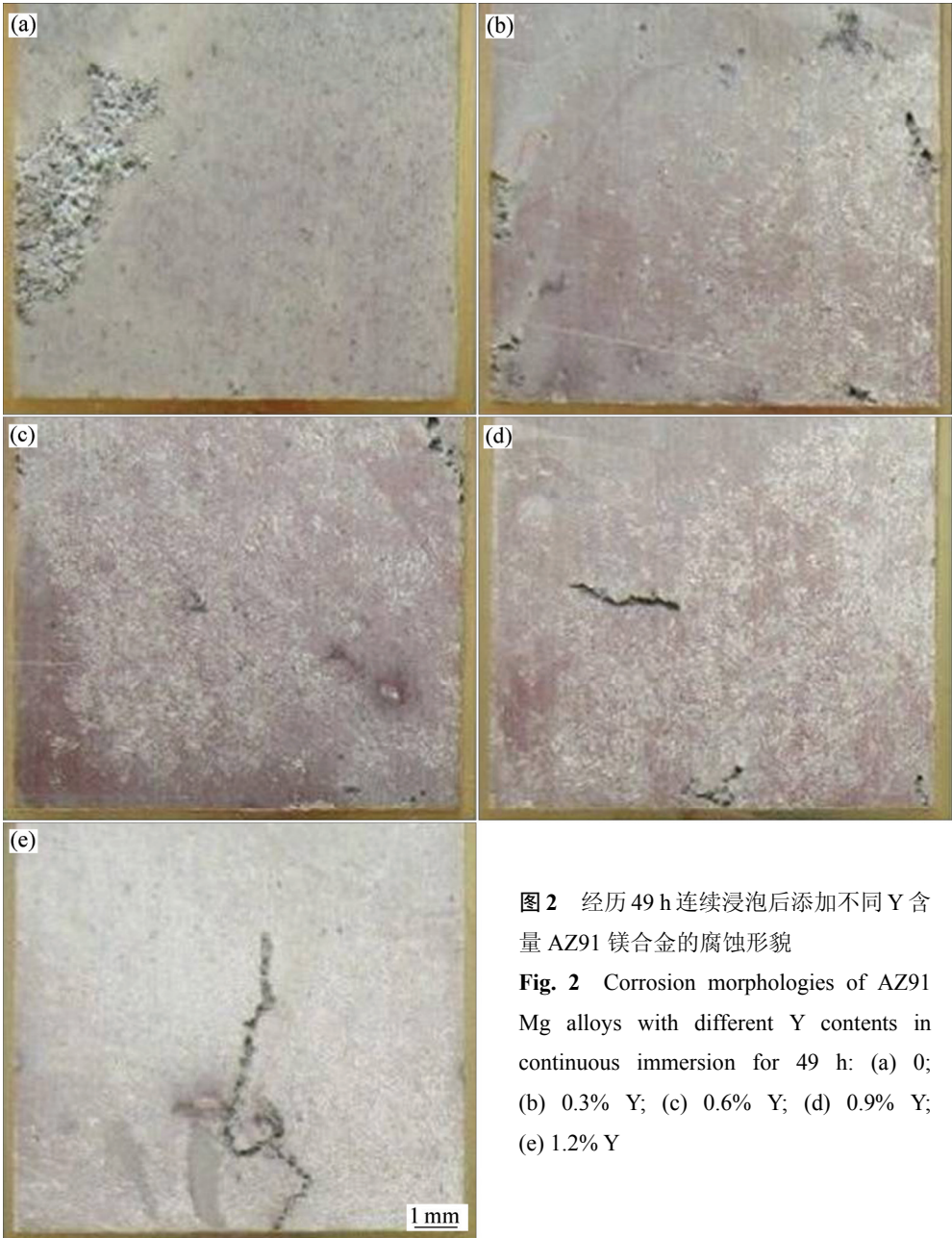


图 2 经历 49 h 连续浸泡后添加不同 Y 含量 AZ91 镁合金的腐蚀形貌

Fig. 2 Corrosion morphologies of AZ91 Mg alloys with different Y contents in continuous immersion for 49 h: (a) 0; (b) 0.3% Y; (c) 0.6% Y; (d) 0.9% Y; (e) 1.2% Y

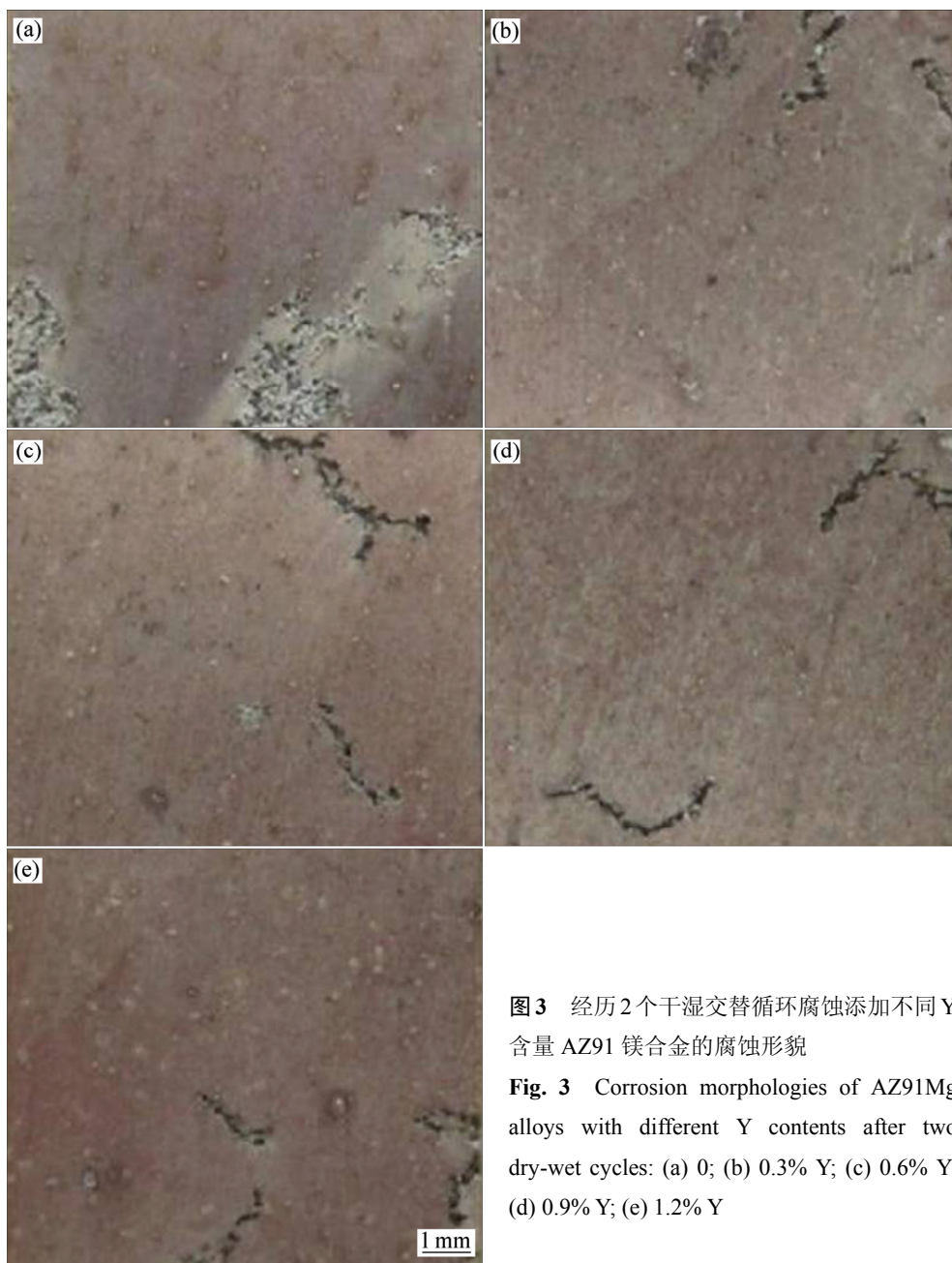


图3 经历2个干湿交替循环腐蚀添加不同Y含量AZ91镁合金的腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphologies of AZ91Mg alloys with different Y contents after two dry-wet cycles: (a) 0; (b) 0.3% Y; (c) 0.6% Y; (d) 0.9% Y; (e) 1.2% Y

Y 后, AZ91 镁合金在两种腐蚀环境中的腐蚀形貌发生了变化, 如图 2(b)~(e)和图 3(b)~(e)所示, 合金表面出现了长度不等、宽度约为 0.1 mm 的“腐蚀丝”。同时发现添加稀土 Y 的镁合金在连续浸泡腐蚀环境中腐蚀沿着同一条“腐蚀丝”发展(图 2(b)~(e)), 而经历了两个干湿交替循环后, 其表面出现了新的“腐蚀丝”。由此可初步判断在连续浸泡腐蚀环境中, 添加稀土 Y 的 AZ91 镁合金, 其腐蚀会沿着腐蚀萌生点一直发展下去, 腐蚀形貌呈现连续的“腐蚀丝”。在干湿交替腐蚀过程中, 腐蚀的发展主要在湿环境中进行, 一旦进入到“干”环境, 腐蚀基本停滞, “腐蚀丝”不再延伸。

当再次浸入湿环境中时, 原来腐蚀萌生处的自催化驱动力消失, 丝状腐蚀会从满足自催化条件(如适宜的电位差异、溶液浓度差异、气体含量差异等)的位置重新开始, 所以在经历两个干湿交替循环腐蚀后, 添加不同含量稀土的镁合金表面出现了新的“腐蚀丝”。

为了验证以上推断的正确性, 分别又进行了两个实验。一是对合金 3 经历 1 个和 2 个干湿交替循环腐蚀后的腐蚀形貌进行对比(见图 4)。另一个实验是将合金 3 连续浸泡 96 h 的腐蚀形貌与其经历 4 个干湿交替循环腐蚀的腐蚀形貌进行对比(见图 5)。由图 4(a)可见, 合金 3 在经历 1 个干湿交替腐蚀后, 合金表面出



图 4 合金 3 经历干湿循环腐蚀后的腐蚀形貌

Fig. 4 Corrosion morphologies of Alloy 3 under different dry-wet cycles: (a) 1 dry-wet cycle; (b) 2 dry-wet cycles



图 5 合金 3 连续浸泡腐蚀环境与干湿交替腐蚀环境腐蚀形貌

Fig. 5 Corrosion morphologies of Alloy 3 in different environments: (a) 4 dry-wet cycles; (b) Continuous immersion for 96 h

现了一条“腐蚀丝”和一些局部腐蚀点。在经历 2 个干湿交替循环腐蚀后,在试样表面出现了新的“腐蚀丝”(见图 4(b)右侧边缘)和新的腐蚀点。而在第 1 个循环中出现的“腐蚀丝”长度未发生明显变化,只是腐蚀宽度略有增加。合金 3 在经历 4 个干湿交替循环腐蚀后,试样表面不同位置出现了多条明显的“腐蚀丝”(见图 5(a))。图 5(b)所示为合金 3 在腐蚀环境中连续浸泡 96 h 后,表面生成一条连续的“腐蚀丝”。

2.2 “丝状”腐蚀形貌的成因分析

稀土 Y 添加使 AZ91 镁合金的腐蚀形貌变为“丝状”腐蚀,类似的腐蚀形貌已经文献有报道^[12]。腐蚀形貌的转变与稀土添加对其显微组织的影响有关。图 6 所示为 AZ91 镁合金与合金 1 的 Al 元素分布图,对

比发现,少量的稀土 Y 添加即可导致 AZ91 镁合金的组织发生明显改变,原本在晶界上连续分布的第二相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 变得不再连续,一些甚至变为短棒状,添加稀土后 Al 元素在晶界上的分布明显减少,同时可见生成了一些含 Al 量较高的新相(见图 6(b)中的红点),经 TEM 及 EDS 分析,这些新生成的相为 Al_2Y 或 $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Y}$ 稀土相^[13]。

图 7 所示为原位跟踪合金 3 的腐蚀形貌。图 7(a)所示为 NaCl 溶液刚刚滴注在试样表面,此时在视野中央出现了大小不同两个气泡。为了便于观察腐蚀形貌随时间的演化过程,用方框标注一个特征位置(见图 7(a)~(d))。浸泡 10 min 后(见图 7(b)),原来位于图 7(a)左边的小气泡破裂,其所在位置出现了明显的腐蚀。浸泡 15 min 后(见图 7(c)),大气泡破裂,其所在的位

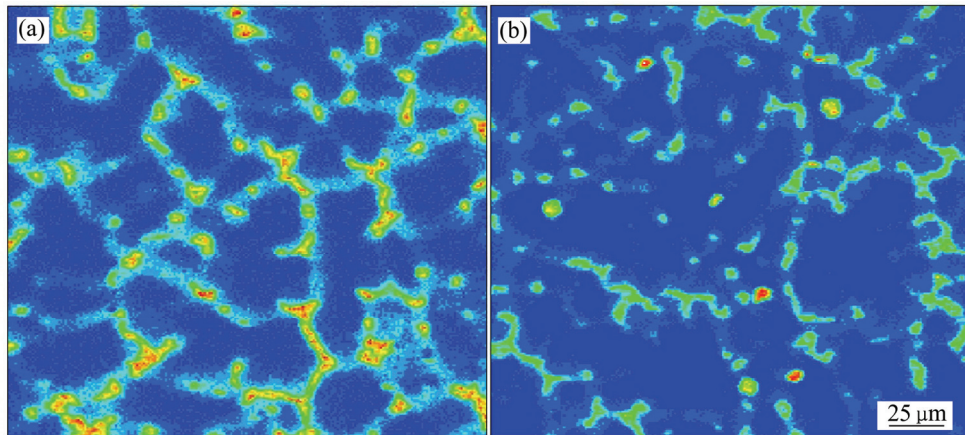


图 6 AZ91 合金与合金 1 中 Al 元素分布

Fig. 6 Distribution of element Al in AZ91 alloy(a) and Alloy 1(b)

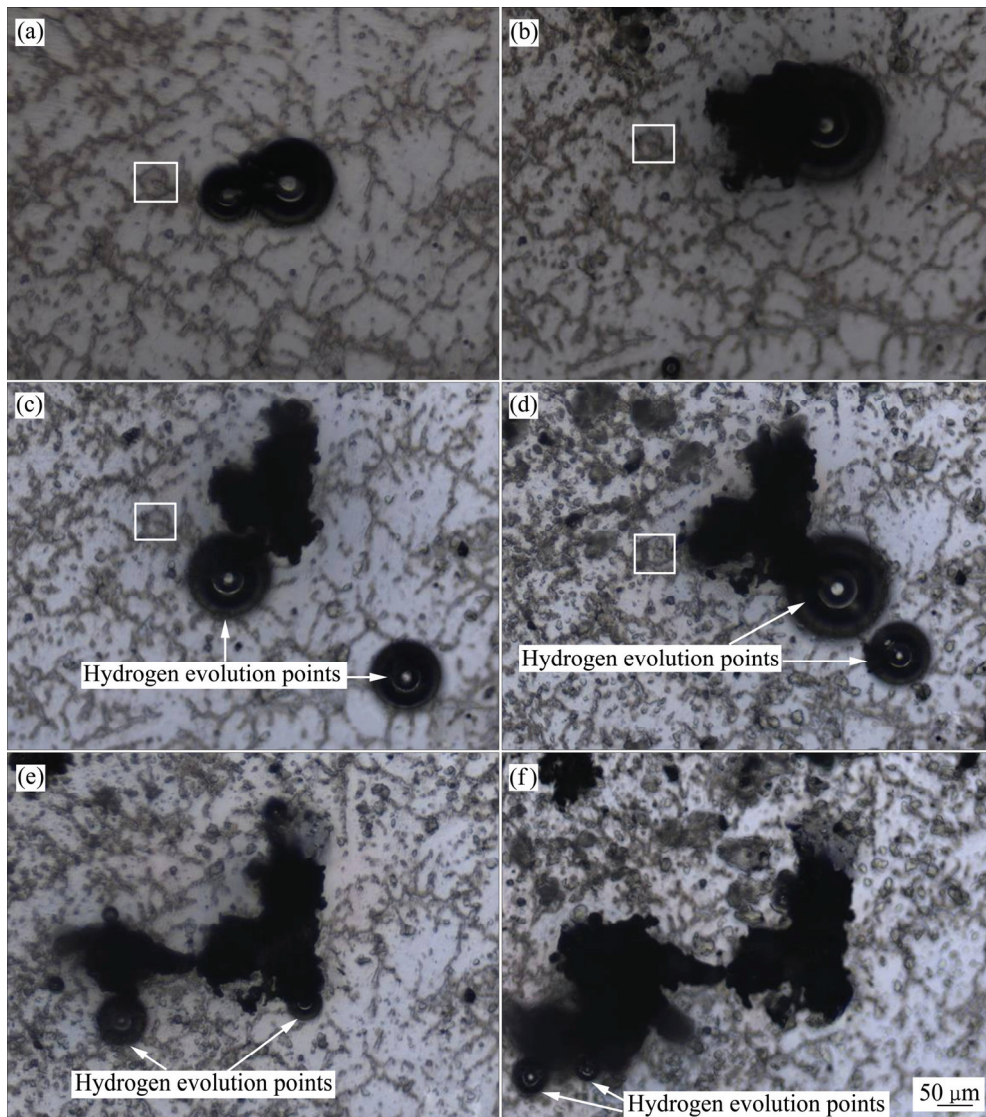


图 7 合金 3 的激光共聚焦显微镜原位跟踪腐蚀形貌

Fig. 7 Corresponding corrosion morphologies of Alloy 3 by laser confocal microscopy under solution immersion for different time:

(a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 60 min; (f) 90 min

置也发生了腐蚀,而在紧邻该位置的左下方以及较远的右下方分别出现了新的析氢点。由图 7(d)和(e)发现,图 7(d)右下方的气泡消失后其所在位置并未发生明显的腐蚀,腐蚀沿着左下方的末端析氢点进行扩展。末端析氢点的持续产生是腐蚀得以连续进行的主要方式,最终导致腐蚀穿越镁合金多个晶粒向前发展(见图 7(e)与(f))。

图 8(a)与(b)所示分别为合金 3 在腐蚀早期由激光共聚焦显微镜观察的腐蚀形貌与腐蚀 49 h 后的 SEM 像。由图 8 可见,添加稀土 Y 后 AZ91 镁合金的腐蚀不同于其他研究工作^[14-15]所发现的镁合金腐蚀特征,即腐蚀沿 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 晶界扩展或沿晶界周围发生丝状腐蚀。由图 8(a)可见浸泡 2 h 后,腐蚀吞噬了多个晶粒,不再具有沿第二相晶界扩展的特征。由 8(b)的 SEM 腐蚀形貌可见,浸泡 49 h 后腐蚀丝长度约为 3 mm,达到宏观尺度。右下方的断续点即为末端析氢点。

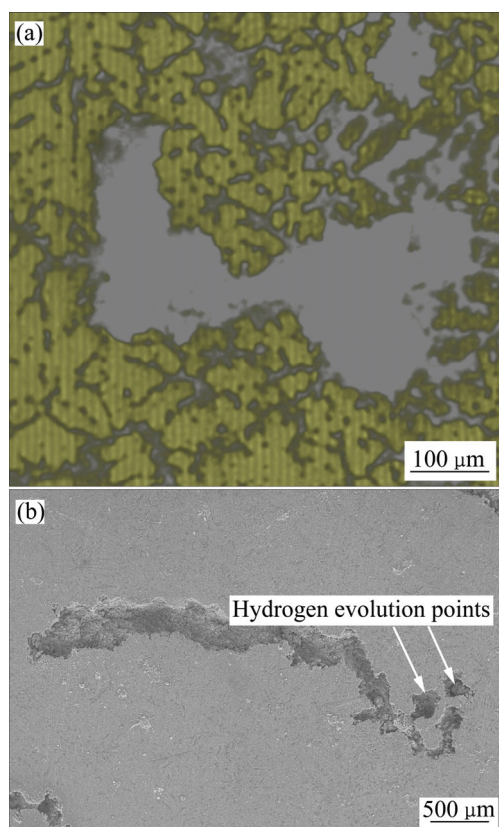


图 8 合金 3 丝状腐蚀形成早期浸泡 2 h 与浸泡 49 h 后的腐蚀形貌

Fig. 8 Filiform corrosion morphologies of Alloy 3 after immersion for 2 h(a) and 49 h(b)

2.3 不同腐蚀环境中 EIS 测试结果对比

图 9 和 10 分别为连续浸泡 49 h 与经历 2 个干湿交替循环腐蚀后镁合金的电化学阻抗谱。对比发现,

在两种不同腐蚀环境中测得的电化学阻抗谱形态非常相似,奈奎斯特图都是由一个高频容抗弧与低频感抗组成。高频容抗弧半径随稀土添加而增大,合金 1 的容抗弧半径达到最大。与连续浸泡腐蚀环境对比,干湿交替腐蚀环境下的阻抗值变小了。但波特图形状没有发生明显变化。根据奈奎斯特图和波特图形状特点,等效电路应该为 $R_{\text{Sol}}(QR_L(R_0L))$ ^[16],图 11 所示为等效

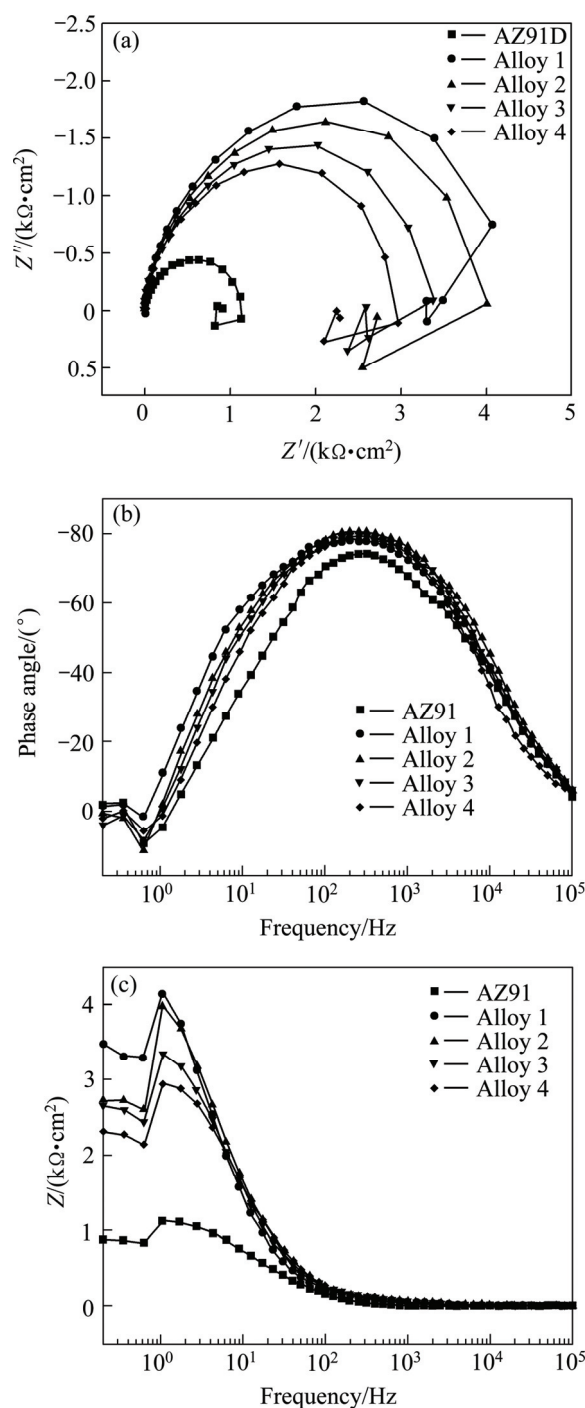


图 9 连续浸泡 49 h 镁合金的 EIS 测试结果

Fig. 9 EIS results of Mg alloys after continuous immersion for 49 h: (a) Nyquist diagram; (b), (c) Bode diagram

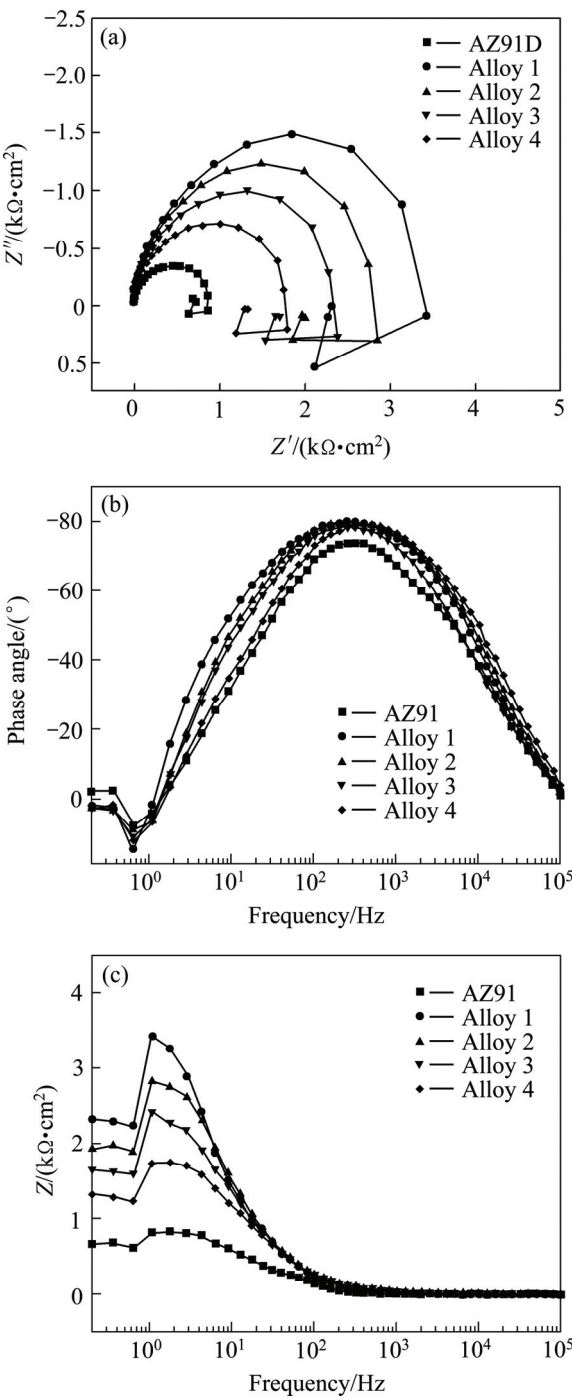


图 10 经历 2 个干湿交替循环腐蚀镁合金的 EIS 测试结果
Fig. 10 EIS results of Mg alloys after 2 dry-wet cycles:
(a) Nyquist diagram; (b), (c) Bode diagram

电路图。其中， R_{Sol} 为溶液电阻； Q 为双电层电容； R_t 为电荷转移电阻； R_0 和 L 为与感抗弧相关的元件。其中，电荷转移电阻 R_t 表示电化学反应阻力，是考察合金腐蚀速率快慢的主要电化学参数。在频率 f 很低时(如 $f < 1$ Hz)，等效电路中 Q 相当于开路，而 $R_0 \gg R_t$ ，所以等效电路简化为 $R_{\text{Sol}}R_t$ ，阻抗 $Z=R_{\text{Sol}}+R_t$ ，故此时

可以用 $R_t=Z-R_{\text{Sol}}$ 来表征镁合金的腐蚀速率。将不同浸泡周期的 EIS 结果依照图 11 所示等效电路进行数据拟合，结果如表 2 所列。由拟合结果可知，添加稀土 Y 的镁合金的 R_t 值大于 AZ91 合金的 R_t 值，合金 1 的 R_t 值最大。即使在浸泡 49 h 后，其 R_t 值仍然远大于其他合金的，说明适量的稀土 Y 添加可以增加 AZ91 镁合金的腐蚀反应阻力。关于稀土 Y 对 AZ91 镁合金在 3.5% 氯化钠溶液中腐蚀行为的影响已在文献[17]中讨论，在本研究中重点关注环境条件对镁合金腐蚀行为的影响。

对比表 2 中数据可知，连续浸泡腐蚀环境中，随着浸泡时间增加(1 h、25 h、49 h)电荷转移电阻 R_t 值逐渐减小，表明腐蚀随浸泡时间延长而加重。在干湿交替腐蚀环境中，电荷转移电阻 R_t 随经历干湿交替次数的增多而下降，例如合金 1 在经历 1 个干湿交替后 R_t 保持在 $3599 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，当经历 2 个干湿交替循环后， R_t 便降为 $2327 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与在溶液中连续浸泡 25 h 相比，经第 1 个干湿交替循环腐蚀后，镁合金的电荷转移电阻 R_t 值更低(浸泡 25 h 为 $3918 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，1 个干湿交替后为 $3599 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。因此，镁合金在干湿交替循环腐蚀环境中比在连续浸泡的溶液环境中所受的腐蚀阻力要小。

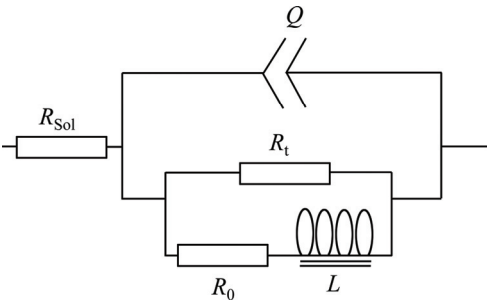


图 11 等效电路图
Fig. 11 Equivalent circuit diagram

Material	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$				
	Immersed for 1 h	Immersed for 25 h	1 dry-wet cycle	Immersed for 49 h	2 dry-wet cycles
AZ91	1647	1230	1017	888	721
Alloy 1	4113	3918	3599	3484	2327
Alloy 2	3722	3726	2738	2724	1985
Alloy 3	3632	3451	2599	2617	1666
Alloy 4	3461	2931	2122	2289	1321

有研究^[18]表明稀土会增加镁合金表面腐蚀产物膜的稳定性。JIA 等^[17]同样发现适量的稀土 Y 可以使 AZ91 镁合金表面出现弱钝化现象, 即稀土 Y 提高了表面膜稳定性。然而, 镁合金在干湿交替环境中的腐蚀行为不同于其在本体溶液中的腐蚀。因为在干湿交替腐蚀过程中, 表面液膜存在逐渐干燥的过程。因此, 试样表面在完全干燥之前(本实验中大约持续 20~30 min)主要经历的是薄液膜下的腐蚀。在薄的电解液膜下金属的腐蚀通常被认为是氧的去极化过程($O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH^-$), 水膜越薄, 氧的去极化作用越明显^[19-21]。然而, ZHANG 等^[22]在研究纯镁在薄液膜下的腐蚀过程发现其阴极反应仍然以析氢反应为主($2H_2O+2e\rightarrow H_2+2OH^-$), 而且薄液膜下发生局部腐蚀的趋势比本体溶液更为严重。LIU 等^[23]发现添加稀土 Ce 或 La 的 AZ91 镁合金在薄液膜下的阴极反应以析氢反应为主, 随液膜厚度减薄, 镁合金的腐蚀速率降低。文献[22-23]中研究均认为镁及镁合金在薄液膜下腐蚀速率小于其在本体溶液中的腐蚀速率。而本文研究结果表明, 在干湿交替腐蚀环境中镁合金的腐蚀速率大于其在连续浸泡的溶液环境中的腐蚀速率。这是因为本研究设计的两种腐蚀过程, 虽然湿环境存在的时间相同, 但从湿环境到完全干燥之前, 还要经历一段薄液膜作用下的腐蚀, 干环境的干燥作用会对后续的循环腐蚀产生影响。对于不锈钢^[24]或者铝合金^[25], 在干湿交替环境中的腐蚀往往经历钝化—点蚀—再钝化的过程, 因此随着干湿交替的次数增多, 腐蚀速率逐渐下降为一稳定值。这是因为不锈钢及铝合金表面容易钝化, 表面形成的钝化膜具有很好的保护作用。然而经历多次干湿交替后, 因为干环境对表面膜的干燥作用引起的应力造成表面膜发生龟裂。同样, AZ91 镁合金的表面膜在经历多个干湿交替循环腐蚀后也会发生严重的龟裂现象^[26]。可见, 尽管适量的稀土 Y 添加能在一定程度上增加镁合金表面膜的稳定性, 然而在干湿交替的腐蚀过程中, 由于薄液膜的存在, 实际上延长了镁合金的析氢时间, 加上干环境的引入, 破坏了镁合金表面膜的完整性, 最终导致镁合金在干湿交替腐蚀环境中的腐蚀反应阻力不及在溶液环境中连续浸泡的腐蚀反应阻力大。

3 结论

1) 稀土添加导致 AZ91 镁合金腐蚀形貌发生改变。在添加稀土 Y 的 AZ91 镁合金中, $Mg_{17}Al_{12}$ 数量减少, Al 元素在晶界上分布减少, 因此对起源于析氢点

的腐蚀阻挡作用降低, 腐蚀以吞噬多个晶粒的方式发展, 最终导致添加稀土 Y 的 AZ91 镁合金腐蚀形貌转变为丝状腐蚀。

2) 稀土 Y 添加可以提高 AZ91 镁合金的耐蚀性。在连续浸泡溶液环境与干湿交替的腐蚀环境中, 添加稀土 Y 的镁合金电荷转移电阻均高于 AZ91 镁合金的电荷转移电阻, 表明稀土 Y 增加了 AZ91 镁合金在两种不同腐蚀环境中的腐蚀反应阻力。干湿交替循环腐蚀经历溶液腐蚀、薄液膜腐蚀及干燥等系列过程, 其中薄液膜的存在延长了镁合金析氢时间, 以及干环境的干燥作用引起表面膜的龟裂, 这是降低镁合金表面腐蚀反应阻力的重要原因。

3) 稀土镁合金在连续浸泡与干湿交替腐蚀环境的腐蚀行为不同。在连续浸泡溶液环境中, 腐蚀末端持续出现的析氢气泡使得稀土镁合金的腐蚀沿着同一条“丝”发展。而在干湿交替过程中, 干环境破坏了镁合金表面“腐蚀丝”的连续性, 因而随干湿交替循环腐蚀次数增加, “腐蚀丝”数量增多。

REFERENCES

- [1] CHEN J, WANG J Q, HAN E H, KE W. Effect of temperature on initial corrosion of AZ91 magnesium alloy under cyclic wet-dry conditions[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2011, 46(3): 277-284.
- [2] MARTIN H J, HORSTEMEYER M F, WANG P T. Comparison of corrosion pitting under immersion and salt-spray environments on an as-cast AE44 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 3624-3638.
- [3] HUANG Z H, QI W J, XU J. Effect of microstructure on impact toughness of magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2334-2342.
- [4] 薛 平, 李 尧, 罗德军. 添加稀土提高 AZ91 镁合金力学性能研究进展[J]. 金属材料与冶金工程. 2013, 41(6): 59-62.
XUE Ping, LI Yao, LUO De-jun. Research progress on improving mechanical properties of AZ91 magnesium alloy by adding rare earth element[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2013, 41(6): 59-62.
- [5] 孔凡校, 姚素娟. 钇对 AZ91 合金组织和性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(10): 50-54.
KONG Fan-xiao, YAO Su-juan. Effect of yttrium on microstructure and property of AZ91 magnesium alloy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(10): 50-54.
- [6] ZHANG X, LI Y J, ZHANG K, WANG C S. Corrosion and electrochemical behavior of Mg-Y alloys in 3.5% NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1226-1236.

- [7] YANG M, LIU Y H, LIU J A, SONG Y L. Corrosion and mechanical properties of AM50 magnesium alloy after being modified by 1 wt.% rare earth element gadolinium[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(6): 558–563.
- [8] NAM N D, KIM J G, SHIN K S, JUNG H C. The effect of rare earth additions on the electrochemical properties of Mg-5Al-based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63: 625–628.
- [9] ARRABAL R, MATYKINA E, PARDO A, MERINO M C, PAUCAR K, MOHEDANO M, CASAJUS P. Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 351–362.
- [10] 李高林, 文九巴, 贺俊光, 马景灵, 杨永顺, 李君峰. 稀土 Y 对 AZ80 镁合金组织及耐蚀性能的影响[J]. *金属热处理学报*, 2012, 33(3): 52–56.
- LI Gao-lin, WEN Jiu-ba, HE Jun-guang, MA Jing-ling, YANG Yongshun, LI Jun-feng. Effect of yttrium addition on microstructure and corrosion resistance of AZ80 magnesium alloys[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(3): 52–56.
- [11] 钟丽应, 刘文娟, 曹发和, 张 昭, 张鉴清. 稀土镧、铈合金化对 AZ91 腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(2): 91–93.
- ZHONG Li-ying, LIU Wen-juan, CAO Fa-he, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing. Effect of cerium and lanthanum alloying on microstructure and corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(2): 91–93.
- [12] LUO T J, YANG Y S, LI Y J, DONG X G. Influence of rare earth Y on the corrosion behavior of as-cast AZ91 alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 6433–6437.
- [13] ZHANG L N, JIA R L, LI D, ZHANG W, GUO F. Effect of intermetallic phases on corrosion initiation of AZ91 alloy with rare earth Y addition[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31: 504–511.
- [14] SONG G L, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41: 249–273.
- [15] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, HAN E H. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 1087–1094.
- [16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 1 版. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. 1st ed. Beijing: Science Press, 2002.
- [17] JIA R L, ZHANG M, ZHANG L N, ZHANG W, GUO F. Correlative change of corrosion behavior with the microstructure of AZ91 Mg alloy modified with Y additions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 634: 263–271.
- [18] SONG Y L, LIU Y H, WANG S H, YU S R, ZHU X Y. Effect of cerium addition on microstructure and corrosion resistance of die cast AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials and Corrosion*, 2007, 58(3): 189–192.
- [19] CHENG Y L, ZHANG Z, CAO F H, LI J F, ZHANG J Q, WANG J M, CAO C N. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1649–1667.
- [20] NISHIKATA A, SUZUKI F, TSURU T. Corrosion monitoring of nickel-containing steels in marine atmospheric environment[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 2578–2588.
- [21] SHI Y Y, ZHANG Z, SU J X, CAO F H, ZHANG J Q. Electrochemical noise study on 2024-T3 aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet-dry condition[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 4977–4986.
- [22] ZHANG T, CHEN C M, SHAO Y W, MENG G Z, WANG F H, LI X G, DONG C F. Corrosion of pure magnesium under thin electrolyte layers[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 7921–7931.
- [23] LIU W J, CAO F H, JIA B L, ZHENG L Y, ZHANG J Q, CAO C N, LI X G. Corrosion behavior of AM60 magnesium alloys containing Ce or La under thin electrolyte layers. Part 2: Corrosion product and characterization[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 639–650.
- [24] NISHIKATA A, YAMASHITA Y, KATAYAMA H, TSURU T, USAMI A, TANABE K, MABUCHI H. An Electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic dry-wet condition[J]. *Corrosion Science*, 1995, 37: 2059–2069.
- [25] EL-MAHDYA G A, KIM K B. AC impedance study on the atmospheric corrosion of aluminum under periodic wet-dry conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1937–1948.
- [26] ZHOU Wan-qi, SHAN Da-yong, HAN En-hou, KE Wei. Initial corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in simulating acid rain under dry-wet cyclic condition[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(S1): s334–s338.

(编辑 王 超)