



稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响

付晓雨¹, 贾瑞灵^{1,2}, 张贵龙¹, 李丹¹, 马文^{1,2}, 郭锋^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010050;

2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010050)

摘要: 将质量分数 0.3%、0.9% 稀土 Y 以及 0.4%、1.0% (La, Ce) 混合稀土分别添加到 AZ91 镁合金中, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、扫描开尔文探针力显微镜 (SKPFM) 以及电化学测试技术研究镁合金的腐蚀行为。采用 X 射线衍射 (XRD)、光电子能谱 (XPS) 测定腐蚀产物膜的组成和结构, 明确不同类型、不同含量的稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响规律。结果表明: 两种稀土均可以减缓 AZ91 镁合金的腐蚀速率, 提高合金的耐蚀性。不同类型稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为影响的差异一方面取决于析出相与基体之间的电势差, 另一方面与稀土对镁合金组织结构及表面膜的影响机制有关。稀土 La 在腐蚀过程中参与生成的腐蚀产物增加了合金的表面膜的完整性, 但表面膜的钝化能力不及含 Y 镁合金产生的钝化作用, 稀土 Y 降低合金中 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的质量分数, 减弱了其与镁基体的微电偶腐蚀作用。稀土 Y 提高 AZ91 镁合金耐蚀性的作用比 (La, Ce) 混合稀土更为明显。添加 0.9% Y 镁合金比添加 0.3% Y 镁合金的腐蚀速率更低、耐蚀性更好。添加 0.4% (La, Ce) 混合稀土的镁合金与添加 1.0% (La, Ce) 混合稀土镁合金的耐蚀性相差不大。

关键词: 稀土; AZ91 镁合金; 显微组织; 电化学; 腐蚀

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1798-11

中图分类号: TG172.5

文献标志码: A

引文格式: 付晓雨, 贾瑞灵, 张贵龙, 等. 稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1798-1808. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39759

FU Xiao-yu, JIA Rui-ling, ZHANG Gui-long, et al. Effects of rare earths on corrosion behavior of AZ91 Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1798-1808. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39759

镁合金因其密度低、比强度以及比模量高等优良特性, 被广泛应用于汽车、3C、航空航天等多个领域^[1], 但是镁合金的塑性变形能力差、耐蚀性差等缺点限制了它们的发展和更广泛的应用。提高镁合金的耐腐蚀性能是镁合金应用中需要解决的关键问题之一。有研究表明稀土合金化不但可以改善镁合金的成形性^[2-3], 更重要的是可以提高镁合金的力学性能和耐蚀性能^[4-10]。多数稀土元素在镁合金中的固溶度较大, 其固溶度会随温度的降低显著减小, 所以稀土元素对镁合金可以起到固溶强化和沉淀强化的效果, 从而提升镁合金的常温力学性能。此外, 稀土相本身具有较高的热稳定性, 还有助于提高镁合金的高温力学性能。稀土的“净化杂

质”、“减弱第二相阴极的作用”以及“增加表面膜稳定性”等作用是提高镁合金耐蚀性的原因。依据稀土添加量的不同, 通常分为低稀土镁合金(稀土总量 RE 含量小于 2%, 质量分数)、中稀土镁合金(RE 含量 2%~6%)以及高稀土镁合金(RE 含量大于 6%)^[11]。其中, 低稀土镁合金包括通过稀土添加对传统镁合金进行改性的合金类型, 比如在 AZ 系列或 ZK 系列中添加稀土元素, 在不改变合金传统优势的前提下, 进一步提高合金的耐热性及耐蚀性能。例如, 将含 Y 混合稀土添加到 AZ91 镁合金中, 压铸成电动车轮毂时发现, 稀土不仅可提高镁合金轮毂的抗热裂能力, 而且还可以提高其耐蚀性^[12]。在 AZ91D 合金中添加 1.0% La(质量分数)元素后,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51961029)

收稿日期: 2020-09-28; 修订日期: 2021-04-23

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

其塑性和耐蚀性均得到大幅度提高^[13]。适量的稀土 Ce 可以提高 AZ91D 合金的力学性能、耐蚀性能以及耐磨性^[14]。镁合金的耐蚀性一方面取决于腐蚀产物膜的致密性, 另一方面受到镁合金内部的微电偶腐蚀的影响。腐蚀微电池的阴极相可以是镁合金中的析出相或其他杂质等^[15]。析出相与基体之间的电势差往往作为发生微电偶腐蚀的判据, 电位较高的析出相作为阴极, 促进作为阳极的镁合金基体发生腐蚀^[16-17]。近年来, 一些研究发现微电偶腐蚀发生与否并非完全取决于两相的相对电势差。COY 等^[18]测试了时效处理后 WE54 合金中富 Y 相与基体的相对电势差, 发现富 Y 相电势高于基体, 在腐蚀过程中应该作为阴极相促进基体腐蚀, 但从腐蚀形貌观察富 Y 相周围并没有明显的腐蚀现象。

前期的工作^[19-21]已经明确了稀土 Y 或(La, Ce)混合稀土分别对 AZ91 镁合金在干湿交替腐蚀环境中腐蚀行为的影响, 结果表明, 这两种稀土都可以提高 AZ91 镁合金在干湿交替腐蚀环境中的耐蚀性。但是对于重稀土 Y 和轻稀土(La, Ce)对于 AZ91 镁合金在同等条件下耐蚀性的影响存在怎样的差别尚不明确。因此, 本文目的是要了解两种不同稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为影响的差异性。

1 实验

1.1 实验材料

在 AZ91 镁合金中分别添加质量分数为 0.3%、0.9%的稀土 Y 和 0.4%、1.0%的(La, Ce)混合稀土, 将 Mg-20%Y 及 Mg-20%(La, Ce)中间合金与 AZ91 镁合金置于 ZG-001 型真空感应熔炼炉中并通入氩气进行保护, 加热至 730 °C 进行搅拌, 保温 30 min 后自然冷却。表 1 所列为电感耦合等离子体(ICP)光谱仪检测的镁合金中主要合金元素的含量。

表 1 镁合金中主要合金元素的含量

Table 1 Chemical composition of Mg alloy

Alloy	Mass fraction/%						
	Al	Zn	Mn	Fe	Y	La	Ce
AZ91	9.44	0.78	<0.1	0.015	—	—	—
AZ91+0.3%Y	9.22	0.83	<0.05	0.003	0.21	—	—
AZ91+0.9%Y	8.97	0.79	<0.05	0.004	0.65	—	—
AZ91+0.4%(La, Ce)	9.18	0.74	<0.05	0.004	—	0.16	0.30
AZ91+1.0%(La, Ce)	9.69	0.78	<0.05	0.007	—	0.40	0.75

1.2 实验方法

采用扫描电镜(SEM, S-3400N)观察添加稀土前后 AZ91 镁合金的微观组织及其腐蚀形貌的变化。采用德国 Zahner 公司型号为 Zennium 电化学工作站进行极化曲线测试。电化学测试采用传统的三电极体系, 铂片(Pt)为辅助电极, 镁合金试样为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。动电位极化曲线扫描的电位范围为-2.0~1.0 V, 扫描速度为 1 mV/s。析氢实验装置主要由酸式滴定管(25 mL)和漏斗组成。将镁合金样品固封在环氧树脂中, 仅暴露一个面, 暴露面积为 1 cm²。极化曲线测试和析氢实验均在室温下进行, 腐蚀介质为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液。采用型号为 D/MAX-2500/PC 的 XRD 和型号为 Kratos Amicus 的 XPS 对镁合金的腐蚀产物进行分析。为了明确添加稀土元素前后 AZ91 镁合金中析出相与基体之间的相对电势差, 采用型号为 MultiMode8 型扫描探针显微镜的扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)模块对合金进行微区电势扫描, 对析出相与基体间的电势分布图及电势变化曲线进行分析。

2 结果与分析

2.1 稀土对 AZ91 镁合金组织结构的影响

图 1 所示为添加不同稀土前后 AZ91 镁合金的显微组织。由图 1(a)可见, AZ91 镁合金主要由 α -Mg 基体与沿晶界分布的骨骼状第二相 β -Mg₁₇Al₁₂ 以及白色细小的 AlMn 相组成。对比图 1(b)和(c)可知, 添加稀土 Y 后 AZ91 镁合金中出现了大小不一的粒状相, 添加 0.9%Y 的 AZ91 镁合金中粒状相的数量显然更多。前期的研究表明^[22], 这些粒状相多数为 Al₂Y 相, 少数为 Al₁₀Mn₂Y 稀土相。添加稀土 Y 还会引起 AZ91 镁合金中 β -Mg₁₇Al₁₂ 相发生碎化, 稀

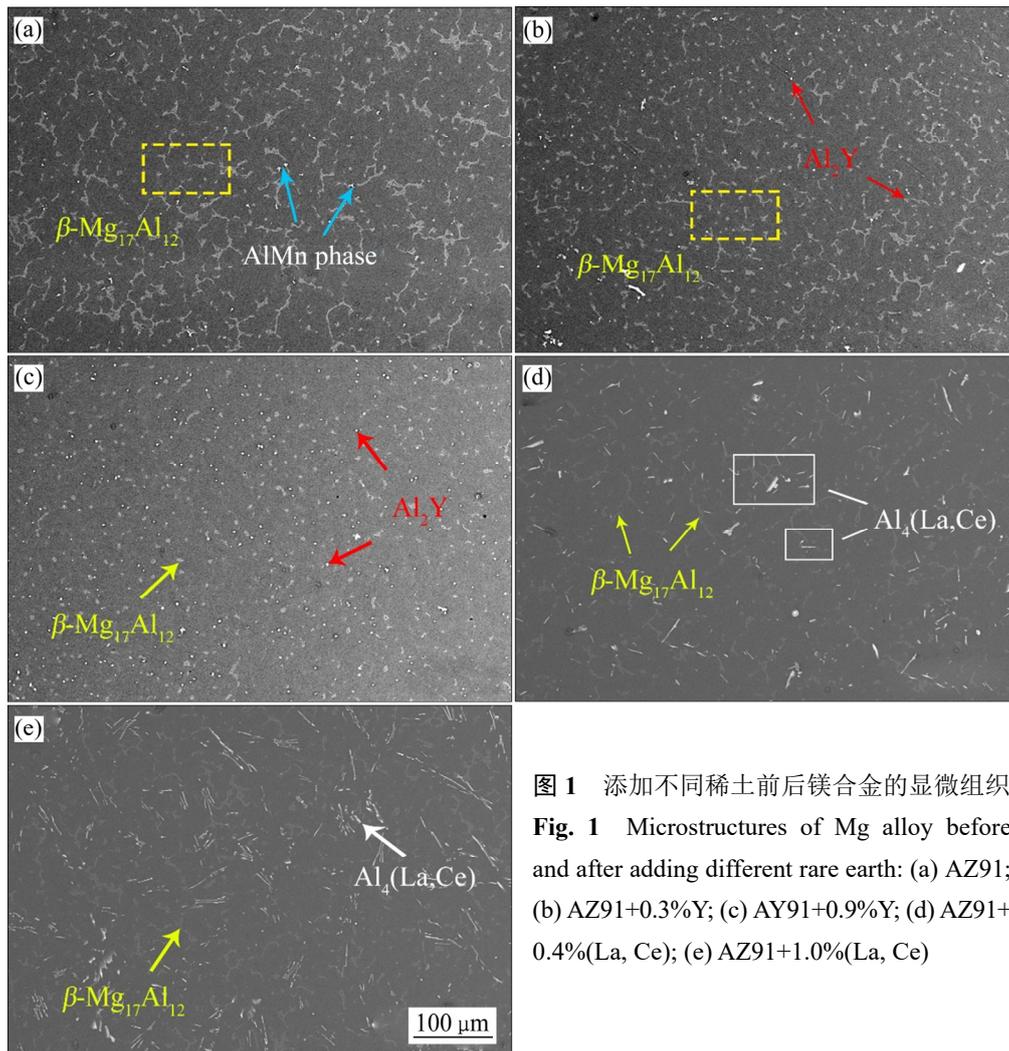


图1 添加不同稀土前后镁合金的显微组织
Fig. 1 Microstructures of Mg alloy before and after adding different rare earth: (a) AZ91; (b) AZ91+0.3%Y; (c) AZ91+0.9%Y; (d) AZ91+0.4%(La, Ce); (e) AZ91+1.0%(La, Ce)

土含量越高, β 相的碎化越明显。图 1(d)和(e)所示分别为添加 0.4%、1.0%的(La, Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金的微观组织。可见, 添加(La, Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金中出现了白色的针状相、短棒状相以及粒状相。针状和短棒状相均为 $\text{Al}_4(\text{La}, \text{Ce})$ 化合物, 粒状为 $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ 相^[23]。但(La, Ce)混合稀土对 β 相的碎化作用不及稀土 Y 的作用明显, 仍然有较多的骨骼状 β 相分布在晶界上。

2.2 稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响

2.2.1 稀土对 AZ91 镁合金腐蚀形貌的影响

图 2 所示为添加不同稀土的 AZ91 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 的腐蚀形貌。由图 2(a) 可见, AZ91 镁合金表面堆积了较厚的腐蚀产物, 其腐蚀程度明显比添加稀土合金时的严重得多。添

加稀土 Y 的镁合金腐蚀形貌与 AZ91 镁合金差异明显, 主要以分散的、尺寸更小的局部腐蚀为主(见图 2(b)和(c))。添加 0.3%Y 与 0.9%Y 的 AZ91 镁合金腐蚀形貌略有差异, 前者表面上的 β 相发生了脱落。关于 β 相脱落的原因, SONG 等^[24]认为 β 相与 α 相之间发生了微电偶腐蚀, β 相促进 α 相边缘发生腐蚀使得 α 相失去对 β 相的包覆作用而脱落。添加 0.9%Y 的 AZ91 镁合金的局部腐蚀主要发生在 α 相内部, β 相没有明显脱落。由图 2(d)和(e)可见, 添加(La, Ce)混合稀土后, 镁合金表面比 AZ91 镁合金表面的腐蚀程度有所减轻, 相比于添加 Y 的 AZ91 镁合金, 含(La, Ce)混合稀土的镁合金表面腐蚀产物数量相对更多, 不同含量(La, Ce)混合稀土镁合金腐蚀程度接近, 稀土相 $\text{Al}_4(\text{La}, \text{Ce})$ 没有引起微电偶腐蚀, 局部腐蚀主要发生在 AZ91 镁合金的基体上。

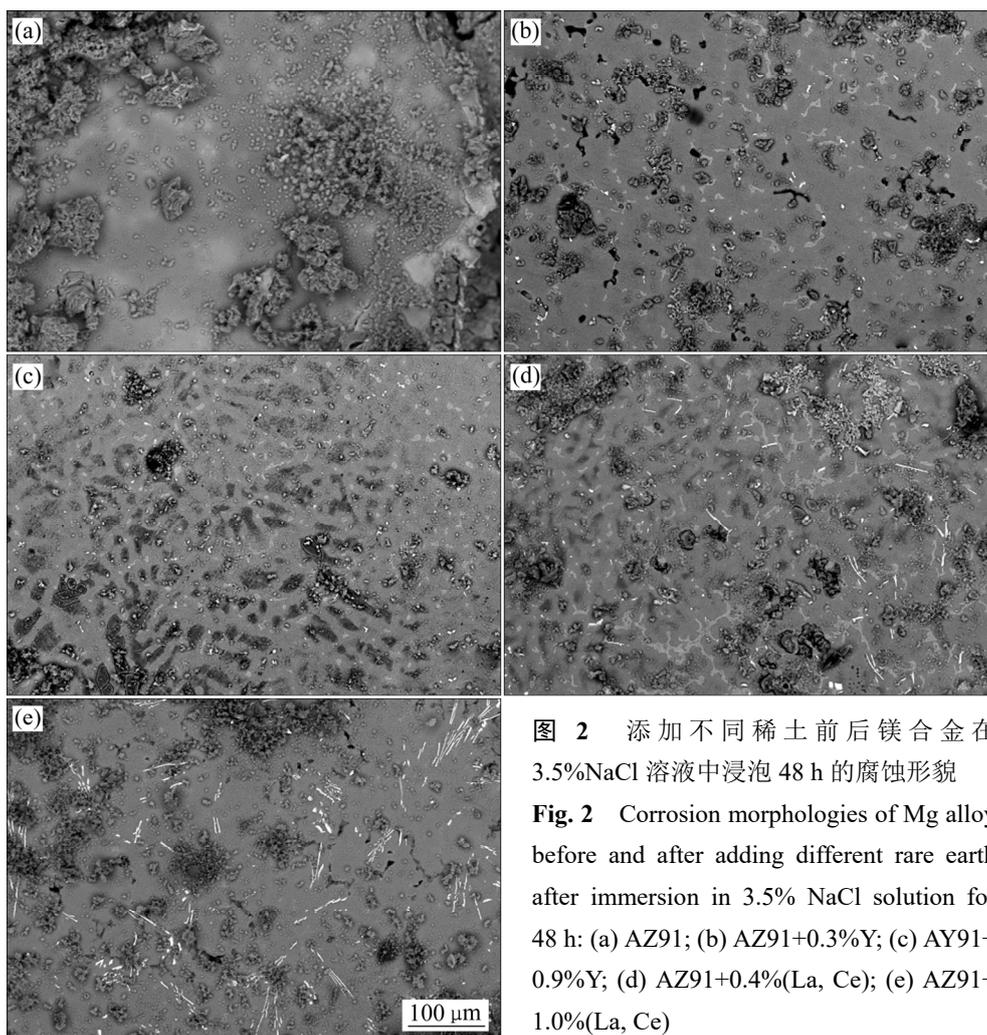


图 2 添加不同稀土前后镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 的腐蚀形貌

Fig. 2 Corrosion morphologies of Mg alloy before and after adding different rare earth after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h: (a) AZ91; (b) AZ91+0.3%Y; (c) AZ91+0.9%Y; (d) AZ91+0.4%(La, Ce); (e) AZ91+1.0%(La, Ce)

2.2.2 稀土对 AZ91 镁合金腐蚀动力学行为的影响

图 3(a)所示为添加不同稀土的 AZ91 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。由图 3(a)可见, 不论添加稀土 Y 还是(La, Ce)混合稀土都能使 AZ91 镁合金的自腐蚀电位发生负移, 极化曲线阴极分支的塔菲尔斜率变陡, 表明阴极析氢速率有所减缓。除了添加 1.0%(La, Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金阳极分支呈活化溶解之外, 添加 0.3%Y、0.9%Y 以及 0.4%(La, Ce)镁合金的阳极分支均出现了弱钝化现象, 添加 0.9%Y 的 AZ91 镁合金的钝化最为明显。极化曲线的拟合结果见表 2。由表 2 可见, 含稀土 AZ91 镁合金的腐蚀电流密度(J_{corr})降低了 1 个数量级, 含稀土 Y 的镁合金比含有(La, Ce)混合稀土镁合金的 J_{corr} 明显更低, 表明稀土 Y 增强 AZ91 镁合金耐蚀性的效果更好。

当镁合金置于 3.5%NaCl 溶液中, 电极表面对应的阴极析氢反应所产生的氢气量的多少通常被

认为可以反映镁合金的腐蚀快慢^[25]。图 3(b)所示的析氢曲线是将镁合金浸泡于 3.5%NaCl 溶液中, 记录 11 h 内(11 h 为 AZ91 镁合金的析氢量达到 25 mL 的时间)不同镁合金的析氢量。由图 3(b)可见, 随着浸泡时间延长, 添加稀土后 AZ91 镁合金的析氢量明显比未添加稀土的 AZ91 镁合金析氢量小, 表明两种稀土均可以提高 AZ91 镁合金的耐蚀性。其中含 0.9%Y 镁合金的析氢量最小, 表明添加 0.9%Y 对 AZ91 镁合金耐蚀性提升的效果比添加 0.3%Y, 0.4%、1.0%(La, Ce)混合稀土的效果更好。在浸泡前 4 h 内, 添加 0.3%Y 镁合金的腐蚀速率比添加(La, Ce)混合稀土镁合金的腐蚀速率快, 在 5~8 h 之间, 三者的析氢量差别很小; 浸泡时间超过 9 h 后, 添加 0.3%Y 镁合金的腐蚀速率低于添加(La, Ce)混合稀土镁合金的腐蚀速率。添加 0.3%Y 镁合金腐蚀速率的演化过程, 极有可能是其表面膜形成与消减竞争的结果。

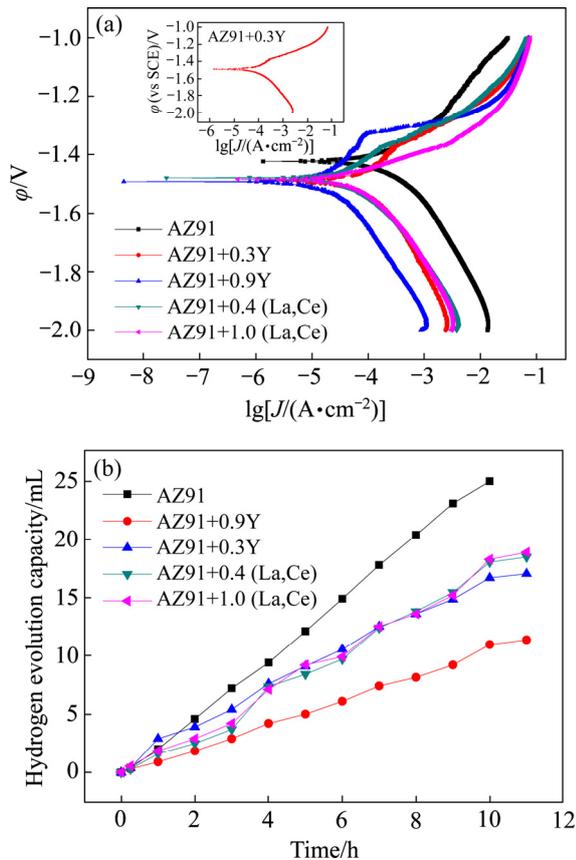


图3 添加不同稀土前后镁合金在3.5%NaCl溶液中的腐蚀动力学

Fig. 3 Corrosion kinetics of Mg alloy before and after adding different rare earth in 3.5% NaCl solution: (a) Polarization curves; (b) Hydrogen evolution

表2 添加稀土前后AZ91镁合金极化曲线的拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves of AZ91 Mg alloy before and after adding rare earth

Alloy	ϕ_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
AZ91	-1.396	254
AZ91+0.3Y	-1.413	26.7
AZ91+0.9Y	-1.446	20.1
AZ91+0.4(La, Ce)	-1.429	49.5
AZ91+1.0(La, Ce)	-1.415	54.8

2.2.3 稀土对AZ91镁合金腐蚀产物膜组成和结构的影响

稀土Y和(La, Ce)混合稀土的添加均可以提高AZ91镁合金的耐蚀性,耐蚀性提高的程度随稀土的种类和添加量有所不同。镁合金的腐蚀速率不仅取决于其化学成分和微观结构,还会受到其表面形成的腐蚀产物膜的影响。膜层的组成和结构直接决

定了腐蚀产物膜的保护能力,而与膜层的厚度关联不是很大^[25]。为了明确不同稀土对AZ91镁合金腐蚀产物组成和结构的影响,采用XRD对不同镁合金表面的腐蚀产物进行分析(见图4)。由图4可见,添加不同稀土的镁合金腐蚀产物都对应对应的较强的

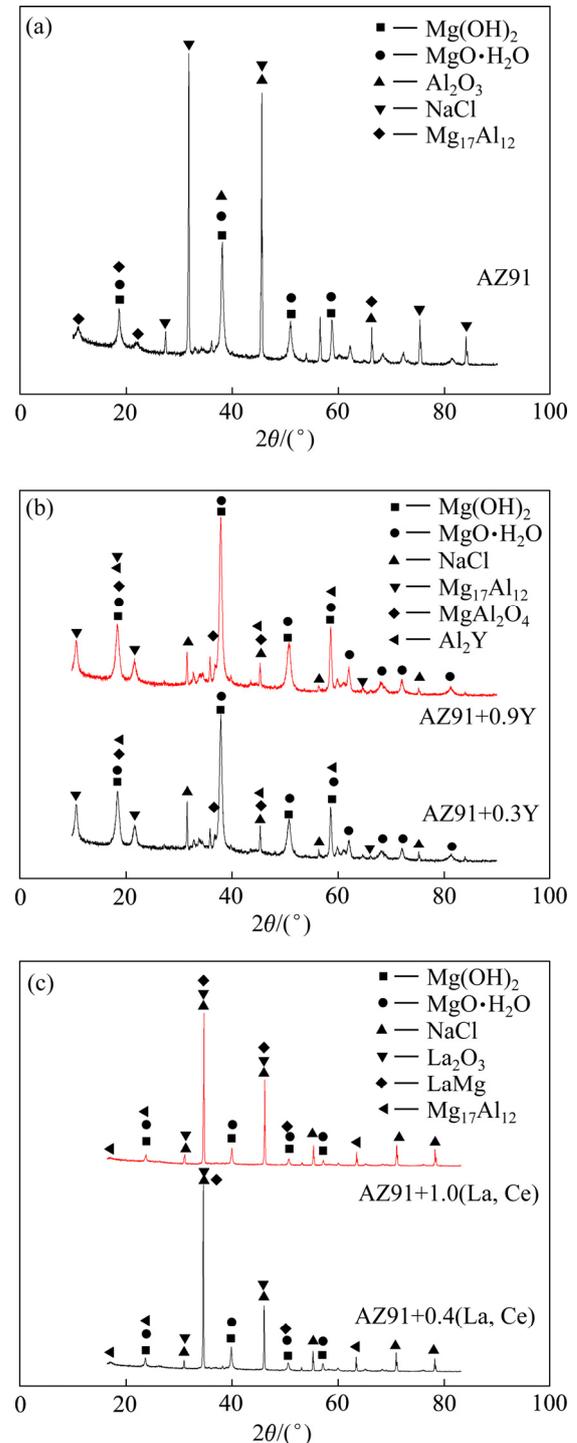


图4 镁合金表面腐蚀产物的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of corrosion products on surface of Mg alloy: (a) AZ91 alloy; (b) AZ91 alloy adding Y; (c) AZ91 alloy adding (La, Ce)

Mg(OH)₂ 衍射峰, 说明它们表面生成的腐蚀产物主要为 Mg(OH)₂。此外, 在 AZ91 镁合金中检测到 Al₂O₃(见图 4(a)), 在含 Y 镁合金的腐蚀产物中检测到了镁铝尖晶石相 MgAl₂O₄、Mg₁₇Al₁₂ 以及 Al₂Y(见图 4(b))。腐蚀产物中检测到 Mg₁₇Al₁₂ 以及 Al₂Y 相, 印证了 β -Mg₁₇Al₁₂ 等析出相的“脱落”现象。在含 Y 镁合金的腐蚀产物中没有检测到有稀土 Y 参与生成的腐蚀产物。添加(La, Ce)混合稀土的镁合金的腐蚀产物中检测到了含 La 的氧化物或化合物(见图 4(c)), 这表明稀土 La 在腐蚀过程中参与生成了腐蚀产物。

为了明确稀土 Y 是否参与生成腐蚀产物, 采用 XPS 对添加 0.9%Y 的 AZ91 镁合金表面的腐蚀产物进行了分析。图 5 所示为添加 0.9%Y 的 AZ91 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 后表面腐蚀产物的

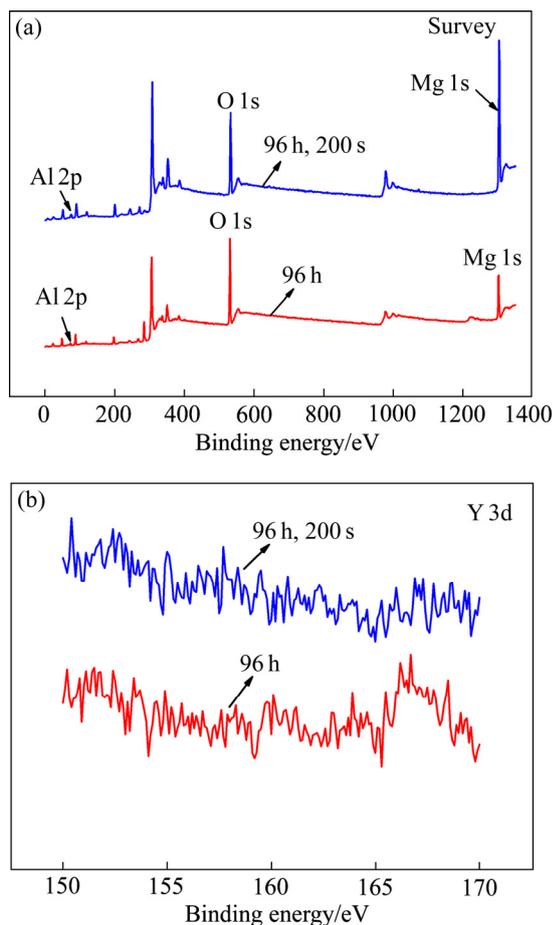


图 5 AZ91+0.9% Y 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 后表面膜的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of surface film of AZ91+0.9% Y alloy immersed in 3.5%NaCl solution for 96 h: (a) Surface full spectra; (b) XPS spectrum of Y 3d

XPS 谱。除了对含 Y 镁合金腐蚀产物表面进行 XPS 检测外, 还对该样品表面进行了 200 s 的氩气轰击处理, 目的是检测腐蚀产物的次表层有无 Y 元素的存在。图 5(a)所示为添加 0.9%Y 的 AZ91 的镁合金表面经过 200 s 氩刻前后的 XPS 全谱图。氩刻前后的全谱图没有明显差异, 主要存在 Mg、O、Al 等元素, 氩刻后, Mg、Al 强度明显增强, O 的强度明显降低。图 5(b)所示为 Y 3d 氩刻前后的 XPS 谱, 在浸泡 96 h 的样品表面没有检测到 Y 元素, 经过 200 s 氩刻后仍然没有检测到 Y 元素的存在, 可见稀土 Y 没有参与生成腐蚀产物。

2.2.4 添加不同稀土 AZ91 镁合金的局部电势分布

图 6 所示为添加不同稀土 AZ91 镁合金的 SKPFM 的测试结果。图 6(a)所示为 AZ91 镁合金的局部形貌图, 图 6(b)所示为二维电势分布图, 图 6(c)所示为图 6(b)中直线所经过区域的电势变化曲线。测量发现, α -Mg 基体和 β -Mg₁₇Al₁₂ 之间的电势差约为 140 mV, AlMn 相与基体之间的电势差约为 335 mV, 明显高于 β -Mg₁₇Al₁₂ 与基体之间的电势差。添加稀土 AZ91 镁合金中的 β 相与基体 α -Mg 之间的电势差不同程度地增加, 增加幅度在 10~20 mV 之间。添加 0.3%稀土 Y 的镁合金与添加 0.9%稀土 Y 的镁合金相比, 其中块状稀土相(Al₂Y 相)和基体的电势差值最大, 前者约为 350 mV 左右(见图 6(d)~(f)), 后者约为 400 mV 左右(见图 6(g)~(i))。添加(La, Ce)混合稀土后合金中形成的针状稀土相 Al₄(La,Ce), 与基体之间的电势差为 390~440 mV, 块状稀土相 Al₈Mn₄Ce 与基体的电势差约为 380 mV(见图 6(j)~(o))。结合前期的研究结果^[22-23]及图 2 的腐蚀形貌发现, 尽管 Al₄(La, Ce)相与基体之间的相对电势差明显高于 Al₂Y 与基体之间的相对电势差值, 但 Al₄(La, Ce)相的阴极作用不明显。

3 结果与讨论

微电偶腐蚀是镁合金常见的腐蚀类型之一, 通常认为是由于相间电位差引起的局部腐蚀。稀土 Y 是表面活性元素, 加入到镁合金熔体中可以降低金属液面能, 降低临界形核功, 增加结晶核心^[26], 因此, 稀土 Y 细化 α -Mg 并减少 β -Mg₁₇Al₁₂ 体积分数的效果非常明显(见图 2(b)和(c))。加上 Y 在 Mg 中

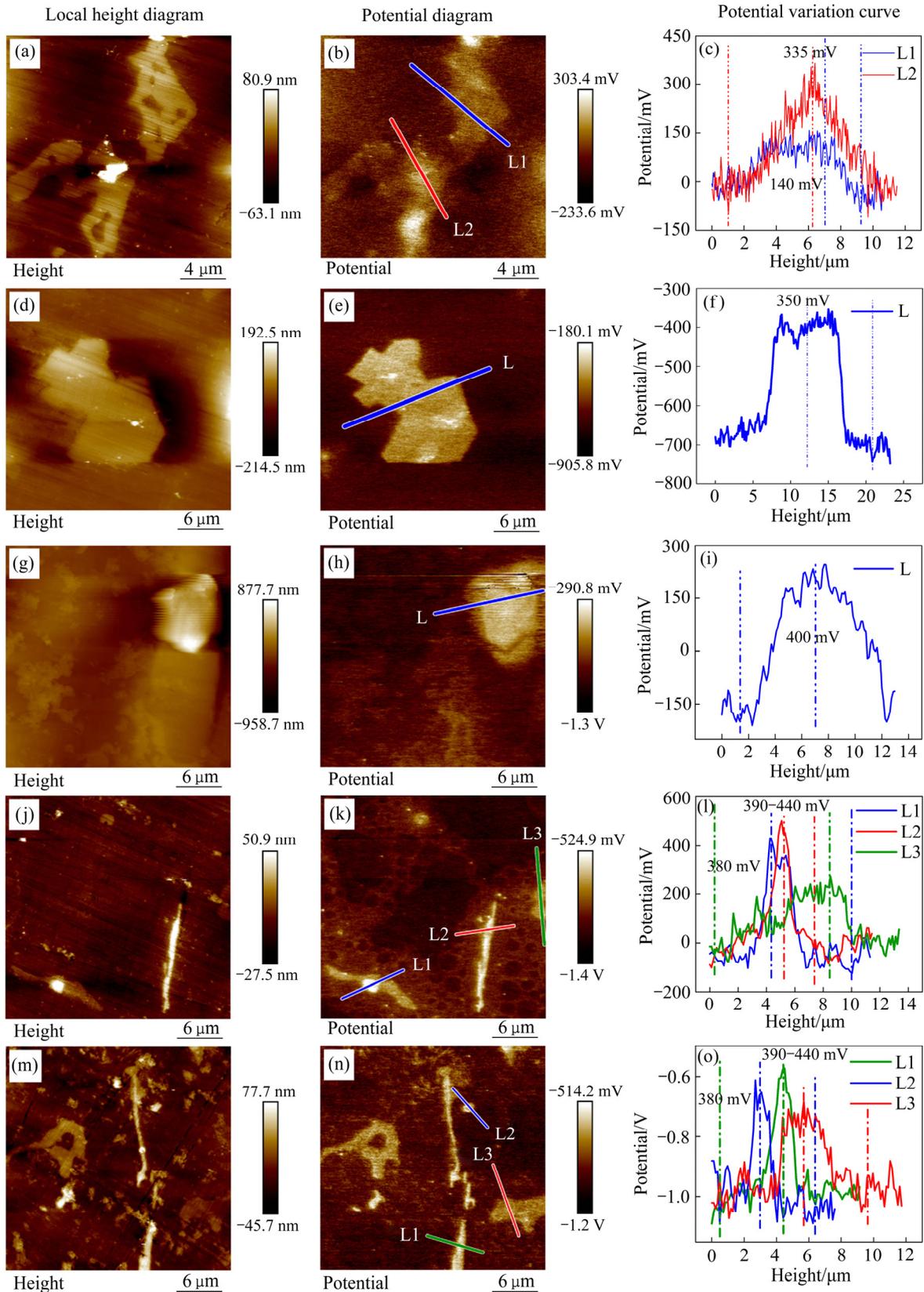


图6 添加不同稀土前后 AZ91 镁合金的局部高度图、电势图及电势变化曲线

Fig. 6 Local height diagram, potential diagram and potential variation curve of AZ91 Mg alloy before and after adding rare earth: (a), (b), (c) AZ91; (d), (e), (f) AZ91+0.3%Y; (g), (h), (i) AZ91+0.9%Y; (j), (k), (l) AZ91+0.4%(La, Ce); (m), (n), (o) AZ91+1.0%(La, Ce)

的极限固溶度较高(12.49%, 质量分数), 部分稀土 Y 会固溶在 AZ91 镁合金中。另外一部分 Y 会形成 Al_2Y 化合物, Al_2Y 化合物与镁基体的相对电势差值高达 350~400 mV, 在腐蚀中可以作为阴极相促进其周围的基体发生腐蚀^[22-23], 由于合金中 Al_2Y 的体积分数较少(见图 2(c)), 因其引起的微电偶腐蚀非常有限。添加 0.3% 稀土 Y 的镁合金中 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 与 $\alpha-Mg$ 之间仍然存在微电偶腐蚀, 添加 0.9% 稀土 Y 后, AZ91 镁合金中 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 的数量减少, 尺寸也明显减小, 它与 $\alpha-Mg$ 之间的微电偶腐蚀作用降低, 因而, 添加 0.9% 稀土 Y 的镁合金耐蚀性相对更高。在特定的腐蚀环境中, 合金表面腐蚀产物膜的组成结构也会影响合金的耐蚀性^[27-29]。稀土 Y 虽然没有直接参与生成腐蚀产物, 但添加 Y 后 AZ91 镁合金腐蚀产物膜中的 Al 含量增加, 众所周知, Mg 生成 MgO 的 PBR 值 (Pilling-bedworth ratio, 即金属元素与其生成氧化物的体积比) 为 0.81, 由于 PBR 值偏小, MgO 膜的致密性较差, Cl^- 等半径较小的腐蚀性阴离子可轻易穿过膜内的孔隙, 故 MgO 膜基本上不能对镁基体产生明显的保护作用。而 Al 参与生成的氧化物的 PBR 值大于 1, 因此, 腐蚀产物中 Al 的氧化物含量增加, 有利于增加膜层的致密性, 富 Al 表面膜的钝化能力强也会有利于耐蚀性能的提高。添加稀土 Y 的镁合金极化曲线的阳极分支出现了钝化现象(见图 3(a)), 表明稀土 Y 的确增加了 AZ91 镁合金表面的钝化能力, 添加 0.9%Y 镁合金的钝化作用更为突出, 因而耐蚀性更好。类似地, BAEK 等^[30]的研究也发现, Y 和 Ca 可以使镁合金表面发生钝化, 增强表面膜的稳定性, 从而提高了镁合金的耐腐蚀性能。

(La, Ce)混合稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响机制与稀土 Y 不尽相同。La 和 Ce 在 Mg 中的极限固溶度很低(La 为 0.74%, Ce 仅为 0.23%(质量分数)), 所以(La, Ce)混合稀土添加到 AZ91 镁合金中, Al 优先与稀土生成 $Al_4(La, Ce)$ 等化合物, 因此, $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 的体积分数有所下降。由图 1 可知, (La, Ce)混合稀土对 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 的细化作用以及对其体积分数的影响显然不及添加稀土 Y 的作用明显。所以, 添加(La, Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金中

$\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 与基体 $\alpha-Mg$ 之间的微电偶腐蚀仍然是主要的腐蚀方式之一, 即(La, Ce)混合稀土降低 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 与基体之间发生微电偶腐蚀的能力有限。由于针状相和短棒相 $Al_4(La, Ce)$ 的相对电位 (390~440 mV) 高于基体的相对电位, 但其没有明显促进基体发生腐蚀的作用^[23], 这是(La, Ce)混合稀土提高 AZ91 镁合金耐蚀性的主要原因之一。此外, 添加(La, Ce)混合稀土的 AZ91 表面膜中除了 Mg、Al 的氧化物和氢氧化物以外还有稀土化合物 La_2O_3 生成, La_2O_3 的 PBR 值大于 1, 表面膜中 La_2O_3 有利于增加表面膜的致密性和完整性。所以添加(La, Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金表面膜相对 AZ91 合金更加致密和完整, 提高了抗 Cl^- 的穿透能力。ROSALBINO 等^[31]的研究也发现, 稀土 Er 和 Ce 分别添加至 AZ91D 镁合金中, 由于产物膜中存在稀土 Er 和 Ce 的氧化物, 提高了镁合金表面膜的完整性与稳定性, 从而抑制了 Cl^- 与 $Mg(OH)_2$ 的结合。根据成相膜理论, 腐蚀产物膜致密性的提高, 能更好地把合金表面与腐蚀介质隔离, 降低了合金的溶解速度, 促进了合金的钝化。可见, (La, Ce)混合稀土不但能够通过改变 AZ91 镁合金的微观组织提高合金的抗腐蚀性能, 同时也能在腐蚀过程中通过提高腐蚀产物膜的致密性来提高耐蚀性。但其表面膜的钝化能力不及含 Y 镁合金, 因此, (La, Ce)混合稀土提高 AZ91 镁合金耐蚀性的能力不及稀土 Y 提高 AZ91 镁合金耐蚀性的能力强。

4 结论

1) 不同类型的稀土对 AZ91 镁合金腐蚀行为影响的差异性不仅取决于析出相与基体之间的电势差, 还与稀土对镁合金组织结构及表面膜的影响机制有关。

2) 稀土 Y 比(La, Ce)混合稀土有更好的增强 AZ91 镁合金耐蚀性能的作用。添加 Y 的 AZ91 镁合金中主要的稀土相 Al_2Y 与基体之间的相对电势差约为 350~400 mV, 添加(La, Ce)混合稀土后, $Al_4(La, Ce)$ 相与基体之间的相对电势差虽然高达 390~440 mV, 但 $Al_4(La, Ce)$ 相的阴极作用不明显。虽然 Al_2Y 作为阴极相促进了 $\alpha-Mg$ 的微电偶腐蚀,

但稀土 Y 能够增加 AZ91 镁合金表面膜的钝化性能,使得合金的耐蚀性能有所提高。

3) 不同稀土含量的 AZ91 镁合金腐蚀速率不同。添加 0.9%Y 镁合金比添加 0.3%Y 镁合金的腐蚀速率更低,耐蚀性更好,这是因为添加 0.3%Y 镁合金中 β -Mg₁₇Al₁₂ 数量多,而且由于微电偶腐蚀导致 β 相脱落的缘故,添加 0.4%(La, Ce)混合稀土镁合金与添加 1.0%(La, Ce)混合稀土镁合金的耐蚀性差别不大,这是由于两者的微观结构及表面膜组成没有明显差距的原因。

REFERENCES

- [1] 邓永和. 稀土镁合金研究现状与发展趋势[J]. 稀土, 2009, 30(1): 76-79.
DENG Yong-he. Research status and development trend of rare earth magnesium alloy[J]. Rare Earth, 2009, 30(1): 76-79.
- [2] 刘鹏, 江海涛, 段晓鸽, 等. 稀土元素 Y 和 Ce 对热轧 Mg-1.5Zn 镁合金组织和室温成形性能的影响[J]. 材料工程, 2014, 42(12): 1-10.
LIU Peng, JIANG Hai-tao, DUAN Xiao-ge, et al. Effects of yttrium(Y) and cerium(Ce) on microstructure and stretch formability of hot rolled Mg-1.5Zn magnesium sheet at room temperature[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 42(12): 1-10.
- [3] JUNG I H, SANJARI M D, KIM J H, et al. Role of RE in the deformation and recrystallisation of Mg alloy and a new alloy design concept for Mg-RE alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 102: 1-6.
- [4] 曾小勤, 史泉颖. 稀土镁合金强韧性设计与开发[J]. 航空材料学报, 2017, 37(1): 18-25.
ZENG Xiao-qin, SHI Xiao-ying. Strengthening and toughening design and development of Mg rare earth alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(1): 18-25.
- [5] MAHMUDI R, KAABIRIAN F, NEMATOLLAHI Z. Microstructural stability and high-temperature mechanical properties of AZ91 and AZ91+2RE magnesium alloys[J]. Material and Design, 2011, 32(5): 2583-2589.
- [6] BUZOLIN R H, MOHEDANO M, MENDIS C L, et al. As cast microstructures on the mechanical and corrosion behavior of ZK40 modified with Gd and Nd additions[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 682: 238-247.
- [7] ZHOU X H, HUANG Y W, WEI Z L, et al. Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition[J]. Corrosion Science, 2011, 48(12): 4223-4233.
- [8] 吴国华, 樊昱, 翟春泉, 等. 稀土 La 对 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中耐蚀性的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(10): 1247-1252.
WU Guo-hua, FAN Yu, ZHAI Chun-quan, et al. Effect of La on the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy in NaCl aqueous solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(10): 1247-1252.
- [9] 钟丽应, 刘文娟, 曹发和, 等. 稀土铈、镧合金化对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 91-93.
ZHONG Li-ying, LIU Wen-juan, CAO Fa-he, et al. Effect of corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy with rare earth cerium and lanthanum[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(2): 91-93.
- [10] LUO T J, YANG Y S. Corrosion properties and corrosion evolution of as-cast AZ91 alloy with rare earth yttrium[J]. Materials and Design, 2011, 32(10): 5043-5048.
- [11] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
MENG Shu-kun. Progress of magnesium industry in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [12] ZHANG J H, NIU X D, QIU X, et al. Effect of Yttrium-rich misch metal on the microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of die cast AZ91 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 471(1): 322-330.
- [13] 樊昱, 吴国华, 高洪涛, 等. La 对 AZ91D 镁合金力学性能和腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(1): 35-42.
FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, et al. Effect of La on the mechanical property and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(1): 35-42.
- [14] 胡勇, 饶丽, 黎秋萍. 稀土 Ce 含量对 AZ91D 镁合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(4): 121-126.
HU Yong, RAO Li, LI Qiu-ping. Effect of Ce content on microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(4): 121-126.
- [15] W DeWit J H. Local potential measurements with the

- SKPFM on aluminium alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(17): 2841–2850.
- [16] BOBY A, SRINIVASAN A, PILLAI U T S, et al. Mechanical characterization and corrosion behavior of newly designed Sn and Y added AZ91 alloy[J]. *Materials and Design*, 2015, 88: 871–879.
- [17] ROHWERDER M, TURCU F. High-resolution kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(2): 290–299.
- [18] COY A E, VIEJO F, SKELDON P, et al. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(12): 3896–3906.
- [19] 张明, 贾瑞灵, 张贵龙, 等. 含钇 AZ91 镁合金在连续浸泡与干湿交替环境中腐蚀行为研究[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(12): 3309–3318.
- ZHANG Ming, JIA Rui-ling, ZHANG Gui-long, et al. Study on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy containing yttrium under Immersion and wet-dry cyclic conditions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(12): 3309–3318.
- [20] 周伟光, 贾瑞灵, 张贵龙, 等. 稀土对 AZ91 镁合金干湿交替循环环境腐蚀行为的影响[J]. *稀有金属材料工程*, 2017, 46(7): 1893–1899.
- ZHOU Wei-guang, JIA Rui-ling, ZHANG Gui-long, et al. Effects of rare earth on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dry-wet alternate cycle environment[J]. *Rare Metal Materials Engineering*, 2017, 46(7): 1893–1899.
- [21] 赵曦, 贾瑞灵, 周伟光, 等. 稀土对 AZ91 镁合金干/湿循环腐蚀产物及电化学阻抗行为的影响[J]. *材料工程*, 2017, 45(4): 41–50.
- ZHAO Xi, JIA Rui-ling, ZHOU Wei-guang, et al. Effect of rare earth on corrosion products and impedance behavior of AZ91 magnesium alloy under dry-wet circles[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(4): 41–50.
- [22] ZHANG L N, JIA R L, LI D, et al. Effect of the intermetallic phases on corrosion initiation of AZ91 alloy with rare earth Y addition[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2015, 31(5): 504–511.
- [23] JIA R L, YU S, LI D, et al. Study on the effect of mischmetal (La,Ce) on the micro-galvanic corrosion of AZ91 alloy using multiscale methods[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 427–438.
- [24] SONG G L, ANDREJ A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11–32.
- [25] WALSH F C, LOW C T J, WOOD R J K, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on light weight metal (Al, Mg, Ti) alloys[J]. *Transactions of the IMF*, 2013, 87(3): 122–135.
- [26] SOCIJUSZ-PODOSEK M, LITYNSKA L. Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(2): 472–475.
- [27] LIAO J S, HOTTA M. Corrosion products of field-exposed Mg-Al series magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 276–288.
- [28] FELIU (JR.) S, LLORENTE I. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 736–746.
- [29] CAO F Y, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 276–288.
- [30] BAEK S M, KANG J S, SHIN H J, et al. Role of alloyed Y in improving the corrosion resistance of extruded Mg-Al-Ca-based alloy[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 227–232.
- [31] ROSALBINO F, ANGELINI E, NEGRI S D, A, et al. Electrochemical behavior assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE=Ce, Er)[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 1487–1492.

Effects of rare earths on corrosion behavior of AZ91 Mg alloy

FU Xiao-yu¹, JIA Rui-ling^{1,2}, ZHANG Gui-long¹, LI Dan¹, MA Wen^{1,2}, GUO Feng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology,
Hohhot 010050, China;

2. Key Laboratory for Thin Film and Coatings of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010050, China)

Abstract: 0.3%, 0.9% (mass fraction) rare earth Y and 0.4%, 1.0% (La, Ce) mixed rare earth were added to the AZ91 Mg alloy, respectively. Scanning electron microscopy (SEM), scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) and electrochemical testing techniques were used to study the corrosion behavior of Mg alloy. X-ray diffraction (XRD) and photoelectron spectroscopy (XPS) were used to determine the composition and structure of the corrosion product film. It was clarified that the influence of different types and contents of rare earth on the corrosion behavior of AZ91 Mg alloy. The results show that both rare earth elements can reduce the corrosion rate and improve the corrosion resistance of AZ91 Mg alloy. The effect of different types of rare earth on corrosion behavior of AZ91 Mg alloy depends not only on the potential difference between the precipitated phase and the matrix, but also on the influence mechanism of rare earth on the microstructure and surface film of Mg alloy. Rare earth La participates in the formation of corrosion products during the corrosion process, which increases the integrity of the surface film, but the passivation ability of the surface film is not as good as the passivation effect produced by the Y-containing Mg alloy. Rare earth Y reduces the mass fraction of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in the alloy and weakens its micro-galvanic corrosion effect. The role of rare earth Y in improving the corrosion resistance is more obvious than that of (La, Ce) mixed rare earth. The corrosion rate of AZ91 Mg alloy with 0.9%Y addition is lower than that of Mg alloy containing 0.3%Y. The corrosion resistance of Mg alloy with 0.4% (La, Ce) mixed rare earth is similar to that of Mg alloy with 1.0% (La, Ce).

Key words: rare earth; AZ91 Mg alloy; microstructure; electrochemistry; corrosion

Foundation item: Project(51961029) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-09-28; **Accepted date:** 2021-04-23

Corresponding author: JIA Rui-ling; Tel: +86-471-6575752; E-mail: jrl014014@163.com

(编辑 龙怀中)