文章编号: 1004-0609(2009)05-0847-07

Er 对铸态 AZ91 镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响

刘楚明^{1,3}, 葛位维¹, 李慧中^{1,2}, 陈志永^{1,2}, 王 荣³, 高艳蕊¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083; 2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083; 3. 中国兵器科学研究院 宁波分院, 宁波 315103)

摘 要:利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X 射线衍射分析、集气法及动电位极化曲线 研究了微量 Er 对铸态 AZ91 镁合金显微组织和腐蚀性能的影响。结果表明:微量 Er 可细化 AZ91 镁合金的铸态 组织,当 AZ91 镁合金中加入 Er 的含量不高于 0.7%(质量分数)时,随着 Er 含量的增加,镁合金中的 y-Mg17Al12 相由粗大、连续块状分布逐渐转变为细小、岛状均匀分布,并且有 Al₃Er 相生成;同时,微量 Er 也可显著提高铸 态 AZ91 的耐腐蚀性能,当 Er 含量为 0.7%时,合金耐蚀性能大幅度提高,在 3.5%(质量分数)NaCl 水溶液中浸泡 的腐蚀速率为 0.546 06 mg/(cm².d), 仅为常规 AZ91 镁合金的 1/15; 微量 Er 使得 AZ91 镁合金在 3.5% NaCl 溶液 中的自腐蚀电位升高,自腐蚀电流降低,从而提高 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。 关键词: AZ91 镁合金; Er; 显微组织; 腐蚀性能

中图分类号: TG 146.2 文献标识码: A

Effect of Er on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy

LIU Chu-ming^{1, 2}, GE Wei-wei¹, LI Hui-zhong^{1, 2}, CHEN Zhi-yong^{1, 2}, WANG Rong³, GAO Yan-rui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education,

Central South University, Changsha 410083, China;

3. Ningbo Branch, Ordnance Science Institute of China, Ningbo 315103, China)

Abstract: The microstructure and corrosion behavior of AZ91 magnesium alloys with trace addition of Er were investigated by optical microscopy (OM), scanning electronic microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD), collecting gas, immersion test and potention dynamic polarization. The results show that with Er addition in the range of 0%–0.7% (mass fraction), the γ -Mg₁₇Al₁₂ phase is refined with increasing Er addition and disperses well in the matrix, and Al₃Er phase forms. The corrosion resistance of alloy is significantly improved. The alloy with 0.7% Er has the best corrosion resistance, and the corrosion rate is 0.546 06 mg/(cm²·d), only 1/15 of that of common AZ91 alloy. Trace addition of Er enhances the electrode voltage and lowers the corrosion current of AZ91 alloy in 3.5% NaCl solution, thus improves the corrosion characters of magnesium alloy.

Key words: AZ91 magnesium alloy; Er; microstructure; corrosion resistance

AZ91 镁合金是最常用的镁合金之一,具有易加 应用于多种形式的机械部件。但是,通常 AZ91 镁合 工、易铸造、强度高以及成本低等优点,已经被广泛

金只能在120℃以下使用[1],且在各种介质中的耐腐

基金项目: 国防重大基础研究基金资助项目(2005年)

收稿日期: 2008-12-09; 修订日期: 2009-03-02

通讯作者: 刘楚明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830257; E-mail: cmLiu@mail.csu.edu.cn

蚀性能较差,成为其大规模应用的严重障碍。因此, 提高 AZ91 镁合金的耐高温和抗腐蚀性能一直是目前 材料科学工作者急需解决的重要问题之一。

稀土元素具有独特的物理和化学性质,在镁及其 合金中加入稀土元素可以细化晶粒、改善组织、提高 高温力学性能以及耐腐蚀性能^[2-6]。在 AZ91 镁合金 中,通过添加稀土元素来提高其综合性能是常用手段 之一。目前研究较多的稀土元素主要有钇、钕、富铈 或者富镧的混合稀土等^[7-10]。但是,Er 作为一种重要 的稀土元素,在 AZ91 镁合金中的应用仅有少量研究 报道。肖代红和黄伯云^[11]研究发现,在 AZ91 镁合金 中添加 0.98%~1.92%Er 后,能有效细化铸态合金的晶 粒,且其室温抗拉强度从 162 MPa 提高到 211 MPa。 但是 Er 对 AZ91 镁合金腐蚀性能的影响规律研究的较 少。本文作者研究了添加微量稀土元素 Er 对 AZ91 镁 合金显微组织和耐腐蚀性能的影响,为提高 AZ91 镁

1 实验

实验合金的化学成分及编号如表 1 所列。采用 Mg (99.78%)、纯 Al(99.7%)、纯 Zn(99.8%)、Al-9.55% Mn 及 Al-30%Er 中间合金,在井式电阻炉中使用不锈 钢坩锅熔炼,熔炼温度 750 ℃,保护气体为 SF₆+CO₂, 在 680 ℃将合金溶液浇入预热至 200 ℃的铁模中。

表1 实验镁合金实际化学成分表

Alloy No.	Alloy	Mass fraction/%				
		Al	Zn	Mn	Er	Mg
1	AZ91	8.90	0.71	0.23	_	Bal.
2	AZ91+0.3%Er	8.95	0.68	0.27	0.29	Bal.
3	AZ91+0.5%Er	9.21	0.70	0.27	0.45	Bal.
4	AZ91+0.7%Er	8.96	0.72	0.25	0.70	Bal.

腐蚀速率采用失重法和析氢法相结合的方法测定,腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液,实验温度为室温(20 ℃),试样尺寸为 *d* 30 mm×3 mm,试样表面经金相砂 纸逐级打磨后,用丙酮溶液超声波清洗、吹干,并用 十万分之一电子天平称量后,悬挂在体积为 400 mL 的腐蚀溶液当中,每隔 24 h 记录滴定管内气体的体 积,计算其腐蚀速率。试样分别于 24、48、72 和 96 h 后取出用 20%CrO₃+1%AgNO₃溶液清洗腐蚀产物,并 用无水乙醇和二次去离子水冲洗表面,热风吹干后称 质量,计算腐蚀质量损失和自腐蚀速率,取3次平行 实验的平均值为结果。试样腐蚀48h后的宏观形貌和 显微组织观察在 POLYVAR-MET 金相显微镜下进行, 扫描电镜分析在 Sirion200 场发射扫描电镜上进行, EDS 分析在其附带的 Gensis60 型能谱分析仪来进行。 腐蚀产物 X 射线衍射分析在 DMAX22000 上进行。采 用 IM6ex 电化学工作站测试 Tafel 曲线。用 Pt 为辅助 电极,饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系,电解 质为 3.5%NaCl 溶液,扫描范围-1.8~0.2 V,扫描速度 10 mV/s,测试温度 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 微量 Er 对 AZ91 微观组织的影响

图 1 所示为添加不同 Er 含量的 AZ91 镁合金铸态 组织。从图 1(a)可以看出, AZ91 镁合金的微观组织主 要是由 α-Mg 和尺寸粗大、连续分布的 γ-Mg₁₇Al₁₂组 成。比较图 1(b)~(d)发现:添加 Er 可以明显细化 γ-Mg₁₇Al₁₂,并使第二相 γ-Mg₁₇Al₁₂由原来的块状连续 分布变成弥散细小的球状或点状分布,且随着 Er 含量 的增加不断细化和球化,分布更均匀。图 2 所示为合 金 1 和合金 4 的 SEM 像和 EDS 谱。由图 2(a)可见, 合金中除了 α-Mg 和 γ-Mg₁₇Al₁₂之外,还有一些白亮 的粒状相。经 EDS 分析表明,合金中含有 Mg、Al 和 Mn 等元素(见图 2(b))。从图 2(c)还可发现,加入 Er 后形成白亮杆状相。经 EDS 分析表明,该相主要含 Al 和 Er,其摩尔比约为 3:1(见图 2(d)),可以确定该 相为 Al₃Er^[11]。

AZ91 镁合金中添加 Er 后,合金组织发生的变化 很大程度上与 Er 有关。一方面由于 Er 与 Al 的电负 性差值为 0.4,大于 Er 与 Mg 的电负性差值 0.1^[12],因 此,在凝固过程中形成了 Al-Er 相而不是 Mg-Er 相。 且在合金凝固过程中,Mg₁₇Al₁₂ 相和 Al₃Er 相的形成 温度分别为 437 ℃ 和 655 ℃^[13],Al₃Er 相先于 Mg₁₇Al₁₂ 相在凝固早期开始形成,消耗了基体中的一 部分 Al 原子,减少了 γ-Mg₁₇Al₁₂相的形成数量。另一 方面,稀土 Er 元素是表面活性元素,在 Mg₁₇Al₁₂相 生长过程中可以吸附在生长枝晶尖端,抑制 Mg₁₇Al₁₂ 相的长大,从而减少 Mg₁₇Al₁₂相的数量,增大其弥散 程度,减小其尺寸^[14]。加入稀土 Er 后,稀土相受凝固 时扩散动力学条件限制而聚集在固液界面前沿,增大



- 图1 铸态合金的光学显微组织
- Fig.1 Optical microstructures of as-cast alloys: (a) AZ91; (b) AZ91+0.3%Er; (c) AZ91+0.5%Er; (d) AZ91+0.7%Er



图 2 铸态合金的 SEM 像和 EDS 能谱

Fig.2 SEM images and EDS patterns of as-cast alloys: (a) SEM image of AZ91; (b) EDS pattern of point *A*; (c) SEM image of AZ91+0.7%Er; (d) EDS pattern of point *B*

了合金的成分过冷而使分枝过程加剧,二次枝晶增多, 最终使枝晶间距减小,组织细化^[11]。

2.2 微量 Er 对 AZ91 镁合金耐腐蚀性能的影响

2.2.1 镁合金的腐蚀速率

采用气体容量法测定腐蚀速率,根据镁腐蚀机理, 镁合金在水溶液中主要发生如下反应:

$$Mg+2H_2O=Mg^{2+}+2OH^{-}+H_2$$
 (1)

式(1)表明,每溶解一个镁原子就会产生一个 H₂ 分子。所以测量腐蚀过程中析出的氢气体积,就可算 出被腐蚀镁的量。换算结果表明:1 L 析出气体近似 为1g镁或镁合金被腐蚀^[15]。合金1~4在3.5%NaCl 溶液中浸泡5d的平均腐蚀速率分别为7.65243、 1.51437、1.21199和0.54606mg/(cm²·d),结果如图3 所示。由图3可见:当Er含量为0.7%以下时,合金 的腐蚀速率随着Er含量的增加而降低;当Er含量为 0.3%和0.5%时,腐蚀速率相差不大,降到约为原AZ91 镁合金腐蚀速率仅相当于AZ91腐蚀速率的7.2%。



图3 不同合金浸泡5d的平均腐蚀速率

Fig.3 Average corrosion rates of different alloys immersed in 3.5% NaCl solution for 5 d

图 4 所示为 AZ91 和 AZ91+xEr 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的析氢腐蚀速率随时间的变化曲线。由图 4 可以看出, AZ91 合金的析氢腐蚀速率远大于 AZ91+xEr 合金的,并且 AZ91 镁合金腐蚀速率随时间 波动较大,随着腐蚀时间的增加腐蚀速率迅速增大, 在第 4 d 达到最大值, 然后腐蚀速率开始下降。 AZ91+xEr 腐蚀速率随着腐蚀时间的增加变化比较平 缓,在第 2 d 或第 3 d 达到最大值,随后逐渐下降。



图 4 合金在溶液中浸泡不同时间的腐蚀速率 Fig.4 Corrosion rates of alloys immersed in 3.5%NaCl solution after different times

2.2.2 镁合金的极化曲线

图 5 所示为不同合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化 曲线。由图 5 可以看出, AZ91 及 AZ91+xEr 镁合金极 化曲线阴极分支都遵循 Tafel 规律,对应于阴极析氢 反应,极化曲线的阴极 Tafel 曲线斜率逐渐增加,表 明 Er 的加入能抑制阴极析氢反应。同时,随着 Er 含 量的增加,阳极极化曲线斜率逐渐增加,其自腐蚀电 流密度降低。



图 5 实验合金的极化曲线



表 2 所列为极化曲线进行 Tafel 拟合的结果。由表 2 可以看出,添加 Er 后,合金的自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流密度降低;当 Er 含量达到 0.7%时,自腐 蚀电位升至-1.544 V,自腐蚀电流降为 8.577 μA。根 据法拉第定律,电流密度与腐蚀速率成正比,由此可 知,加入 Er 后合金的耐腐蚀性能显著提高,实验结果 与失重法、析氢法测试结果一致。

表 2 AZ91+xEr 的极化曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves for AZ91+xEralloys

Sample No.	$\varphi_{ m corr}/ m V$	$J_{\rm corr}/\mu{ m A}$
1	-1.566	37.020
2	-1.536	19.890
3	-1.521	9.206
4	-1.544	8.557

2.2.3 AZ91 镁合金的表面腐蚀形貌及产物分析

图 6 所示为不同 Er 含量的 AZ91 镁合金在 3.5% NaCl 溶液浸泡 2 d 后的腐蚀形貌。由图可以看出,合 金 1 表面全部被腐蚀,腐蚀程度较深,有大量的腐蚀 产物,且存在深腐蚀坑;合金 2 和 3 被腐蚀的部分约 为合金表面的 1/3,腐蚀产物相对要少,腐蚀坑较浅; 合金 4 表面的腐蚀最少,只在边缘被少部分腐蚀,其 耐腐蚀性能最好,这与失重法、析氢法测试的腐蚀性 能规律一致。



图 6 AZ91 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 2 d 的腐蚀形貌 Fig.6 Morphologies of corrosion surfaces of alloys in 3.5% NaCl solution for 2 d: (a) AZ91; (b) AZ91+0.3%Er; (c) AZ91+ 0.5%Er; (d) AZ91+0.7%Er

图 7 所示为合金 1、3 和 4 在 3.5%NaCl 溶液中浸 泡 5 d 后表面 XRD 分析。结果显示:合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后的腐蚀产物主要是 Mg(OH)₂和 Al₂O₃。



图 7 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 5 d 后的腐蚀表面 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of alloys surface after immersion in 3.5% NaCl solution for 5 d: (a) AZ91; (b) AZ91+0.5%Er; (c) AZ91+ 0.7%Er

由于合金4的腐蚀速率很低(见图 3),因而在相同的时间内其表面的腐蚀产物比较少,而 XRD 分析合金腐蚀产物中没有检测出 Al₂O₃ 的存在。这也说明加入 Er 能显著提高 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。

上述结果表明,加入微量稀土 Er 能显著提高

AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。已有的研究显示,该合 金中 y-Mg17Al12 相的形态、数量、大小、分布与其腐 蚀性能有着密切的关系^[16-17]。Er 的添加使得 γ-Mg17Al12 相更细小、分布更均匀。在腐蚀体系中, y-Mg17Al12 相的电位(约-1.3 V)比 α-Mg(约-1.6 V)的 高^[18], γ-Mg₁₇Al₁₂相可作为阴极,与阳极 α-Mg 构成 腐蚀电池, α -Mg 尤其是 γ -Mg₁₇Al₁₂相周围的 α -Mg, 晶粒作为阳极优先发生腐蚀,而大部分 γ-Mg17Al12相 作为阴极被保护,留在基体表面,仅少部分 y-Mg17Al12 相因其周围的 α-Mg 晶粒严重腐蚀而脱落,形成腐蚀 坑,因此, y-Mg17Al12相的细化、均匀分布与数量减 少可有效地降低合金的腐蚀(见图 6)。另一方面添加 Er 后 γ-Mg₁₇Al₁₂相数量的减少使 α-Mg 基体中的铝含 量增加, α-Mg 基体中 Al 含量增加可以提高合金的耐 腐蚀性能^[19-20],同时, y-Mg₁₇Al₁₂相的数量减少,使 得活性阴极的面积减少,有效地抑制自腐蚀过程,另 外,加入 Er 后,可以抑制阴极析氢反应,增大阳极极 化曲线的斜率,大幅度降低合金的自腐蚀电流密度, 因此,添加 Er 可以提高合金的耐腐蚀性能。

3 结论

 在 AZ91 镁合金中添加稀土 Er 后可使 γ-Mg₁₇Al₁₂ 相由连续的网状结构变为细小弥散的岛状 结构,并有 Al₃Er 相形成。

2) 在 AZ91 镁合金中添加稀土 Er 后,随着 Er 的 含量增加,腐蚀质量损失和析氢腐蚀速率逐渐降 低。当 Er 含量达到 0.7%时,合金的腐蚀速率降低至 0.546 06 mg/(cm²·d),为未添加 Er 的 AZ91 合金的 1/15。

3) Er 的加入使得 AZ91 镁合金的自腐蚀电位升 高,同时降低了其自腐蚀电流密度,从而大幅度提高 了合金的耐腐蚀性能。

致谢:

本论文在撰写过程中得到丁道云教授的帮助与指 导,在此表示诚挚的谢意。

REFERENCES

 [1] 袁广银,孙扬善,张为民. Bi 对铸造镁合金组织和力学性能 的影响[J]. 铸造, 1998, 5: 5-7.

YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, ZHANG Wei-min. Effect of bismuth on the microstructure and mechanical properties of cast magnesium alloy[J]. Foundry, 1988, 5: 5–7.

- [2] 陈健美,张新明,邓运来,肖 阳,熊创贤,蒋 浩. 镁合金 熔炼的热力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 427-432.
 CHEN Jian-mei, ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai, XIAO Yang, XIONG Chuang-xian, JIANG Hao. Thermodynamics of melding and refining of magnesium alloys[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2006, 37(3): 427-432.
- [3] NAIR K S, MITTAL M C. Rare earths in magnesium alloys[J]. Sci Forum, 1988, 30: 89–104.
- [4] 樊 昱, 吴国华, 高洪涛, 李冠群, 翟春泉. 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): 35-40.
 FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, LI Guan-qun, ZHAI Chun-quan. Effect of La on the mechanical property and corrosion resistance of AZ91D Magnesium alloy[J]. Acta
- [5] KIRYUU M, OKUMURA H, KAMADO S, KOJIMA Y, NINOMIYA R, NAKATSUGAW A. Corrosion resistance of heat resistant magnesium alloys containing heavy rare earth elements[J]. Japan Institute of Light Metal, 1996, 46(1): 39–44.

Metallurgica Sinica, 2006, 42(1): 35-40.

- [6] 王忠军,张彩碚,邵晓宏,崔健忠,乐启炽. 添加稀土 Er 与溶 剂中对铸态 AZ91 镁合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金 属学报, 2007, 17(2): 181-187.
 WANG Zhong-jun, ZHANG Cai-bei, SHAO Xiao-hong, CUI Jian-zhong, LE Qi-chi. Effects of Er addition in flux on microstructure and properties of casting AZ91 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 181-187.
- [7] 刘生发,王慧源,徐 萍. 钕对 AZ91 镁合金腐蚀性能的影响
 [J]. 铸造, 2006, 55(3): 296-299.
 LIU Sheng-fa, WANG Hui-yuan, XU Ping. Influence of neodymium on the corrosion of AZ91 magnesium alloy[J].
 Foundry, 2006, 55(3): 296-299.
- [8] WANG Qu-dong, LU Yi-zhen, ZENG Xiao-qin, DING Wen-jiang, ZHU Yan-ping. Effects of RE on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2): 235–239.

[9] 张诗昌,魏伯康,林汉同,王立士. 钇及铈镧混合稀土对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 99-102.
ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, LIN Han-tong, WANG Li-shi. Effect of yttrium and mischmetal on as-cast structure of AZ91 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001,

[10] LIU Sheng-fa, KANG Liu-gen, HAN Hui, LIU Lin-yan, ZOU Xiao-qiang, GUO Hong-he. Influence of electromagnetic stirring on microstructure of AZ91-0.8%Ce magnesium alloy[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(6): 613–617.

11(S2): 99-102.

- [11] 肖代红,黄伯云. 铒对 AZ91 镁合金铸态组织与力学性能的影响[J].中国稀土学报,2008,26(1):78-81. XIAO Dai-hong, HUANG Bai-yun. Effect of erbium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(1):78-81.
- [12] 肖纪美. 合金能量学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985:
 50.
 XIAO Ji-mei. Energetics of materials[M]. Shanghai: Shanghai

Science and Technology Press, 1985: 50.

- [13] OKAMOTO H, HIROAK I. Phase diagrams of dilute binary alloys[M]. Materials Park, OH: ASM International, 2002: 157.
- [14] NUSSBAUM G, SAINFORT P. Strengthening mechanism in the rapidly solidified AZ91 magnesium alloy[J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23: 1079–1085.
- [15] 宋光龄. 镁合金的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 209-223.

SONG Guang-ling. Corrosion and protection of magnesium alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 209–223.

- [16] SONG Gang-ling. Corrosion and protection of magnesium alloys an overview of research undertaken by cast[J]. Materials Science Forum, 2005, 488/489(2): 649–652.
- [17] LUNDER O, NISANCIOGLU K, STEEN HANSEN R. Corrosion of die cast magnesium-aluminum alloy[R]. SAE Technical Paper 930755. Detroit: International Congress and Exposition, 1993: 1–5.
- [18] ZHAO Ming-chun, LIU Ming, SONG Guang-ling, ATRENS A. Influence of the β-phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1939–1953.
- [19] AMBAT R, AUNG N N, ZHOU W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2000, 42(8): 1433-1455.
- [20] SONG Guang-ling, ATRENS A, WU Xian-liang, ZHANG Bo. Corrosion behavior of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride[J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769–1791.

(编辑 龙怀中)