

Y与Nd元素对Mg-Zn-Gd系合金腐蚀行为的影响及机制

卢宇明^{1,2} 郭贺^{1,2} 胡文鑫^{1,2} 何伟^{1,2} 刘峰^{1,2} 王鑫媛^{1,2} 杨正华^{1,2}

(1. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 包头 014030; 2. 包头稀土研究院, 包头 014030)

摘要 探讨了Y和Nd元素的协同作用对Mg-Zn-Gd合金的耐腐蚀性能的影响。结果表明,添加Nd元素促进了Mg₄₁Nd₅相的形成,使晶粒细化。但第二相与镁基体之间存在较大的电位差(约130 mV),导致腐蚀性能下降。加入Y元素则有效抑制了Nd在合金基体中的扩散,改善了合金的耐腐蚀性,特别是在Y含量达到9%(质量分数,下同)时,形成了长周期堆垛有序相(LPSO相),使合金的耐腐蚀性得到逐步提升。经过T4固溶处理,合金的腐蚀行为整体改善,其腐蚀机制与铸态保持一致。当Y质量分数为9%时合金表现出最佳的耐腐蚀性能,其通过形成均匀致密的氧化膜,有效防止了腐蚀过程中的局部腐蚀和氢气析出。综上,Y和Nd元素的协同作用显著改善了镁合金的耐腐蚀性能,特别是在优化第二相形态和提升氧化膜修复能力方面。

关键词 Mg-Zn-Gd合金;耐腐蚀性;LPSO相

中图分类号 TG146.22

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20250229

Effects and Mechanisms of Y and Nd Elements on Corrosion Behavior of Mg-Zn-Gd Alloys

LU Yuming^{1,2}, GUO He^{1,2}, HU Wenxin^{1,2}, HE Wei^{1,2}, LIU Feng^{1,2}, WANG Xinyuan^{1,2}, YANG Zhenghua^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou 014030; 2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030)

Abstract: The effect of synergistic effect of Y and Nd elements on corrosion resistance of Mg-Zn-Gd alloys was investigated. The results demonstrate that Nd addition promotes the formation of Mg₄₁Nd₅ phase, refining the grain size. However, the large potential difference (approximately 130 mV) between the second phase and Mg matrix leads to a deterioration in corrosion performance. Y addition effectively suppresses Nd diffusion within the alloy matrix, improving the corrosion resistance, especially at 9%, where the formation of long-period stacking ordered (LPSO) phases result in a progressive rise in corrosion resistance. After T4 solution treatment, the overall corrosion behavior of alloys is enhanced, and the corrosion mechanism remains consistent with that of as-cast one. Desirable corrosion resistance is achieved with 9% Y addition, which is attributed to the formation of a uniform and dense oxide film that effectively prevents localized corrosion and hydrogen evolution during the corrosion process. In conclusion, the synergistic effect of Y and Nd can significantly improve the corrosion resistance of Mg alloys, particularly in aspect of optimizing morphology of second phase and raising repair capability of oxide film.

Key Words: Mg-Zn-Gd Alloy, Corrosion Resistance, LPSO Phase

镁作为一种轻质材料,已广泛应用于各类工程领域^[1]。镁合金已经被证明在现有结构合金中具有最高的强度-质量比,并在单位体积成本方面具有一定的经济性。然而,其在耐腐蚀性、延展性以及蠕变等方面的性能仍需要提高^[2],因此在实际应用仍受到较大限制。镁合金的耐腐蚀性是限制镁合金实际应用的主要原因之一^[3-4]。研究发现,虽然通过添加高含量的重稀土元

素等方式提升了镁合金的蠕变性能,但会加剧其腐蚀。为提高其强度所采取的合金设计,通常也会以牺牲耐腐蚀性为代价,从而使腐蚀问题成为制约其发展的关键因素。此外,Mg在空气中易燃、熔融态下快速氧化以及其粉末的自燃特性也限制了其使用范围,要求铸造过程中具备严格的环境条件^[5],这同样也限制了镁合金大批量工业化应用进展。

收稿日期:2025-06-06;修订日期:2025-08-08

基金项目:内蒙古自然科学基金资助项目(2025QN05125,2024QN05053)

第一作者:卢宇明,男,1997年出生,助理工程师,E-mail:yuminglu@brire.com

通信作者:郭贺,男,1990年出生,工程师,E-mail:heguo@brire.com

引用格式:卢宇明,郭贺,胡文鑫,等.Y与Nd元素对Mg-Zn-Gd系合金腐蚀行为的影响及机制[J].特种铸造及有色合金,2026,46(4):508-517.

LU Y M, GUO H, HU W X, et al. Effects and mechanisms of Y and Nd elements on corrosion behavior of Mg-Zn-Gd alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(4): 508-517.

近几十年来,研究者致力于镁合金在腐蚀性环境中的耐腐蚀性研究^[6-15]。传统提高镁耐腐蚀性的策略主要是抑制由第二相析出所引发的微电偶腐蚀。ARRABAL R等^[16]研究了钕(Nd)对Mg-Al合金腐蚀行为的影响。发现随着电位差从410 mV降至60 mV,腐蚀速率下降至约0.3 mm/a。然而,腐蚀速率的降低并非无限制,即使是超高纯度镁,在质量分数为3.5%的NaCl溶液中,其腐蚀速率仍为0.25 mm/a,这代表了镁合金体系中已知的最低电位差对应的腐蚀水平^[17]。除微电偶腐蚀外,腐蚀产物膜在提升镁合金耐腐蚀性方面发挥着十分重要的作用,这归因于镁基体表面自然形成的腐蚀层通常呈多孔状且不连续,难以有效保护基体。在腐蚀溶液中浸泡数小时后,该腐蚀层的完整性与保护性进一步下降^[18],同时局部腐蚀加剧,并伴随氢气析出,从而进一步促进整个表面的腐蚀。因此,在腐蚀过程中缺乏有效保护层是导致镁合金高腐蚀率的关键因素之一。

稀土(RE)元素能够显著提升镁基合金的耐腐蚀性能^[19-21]。这主要归因于两个方面:①稀土元素参与表面腐蚀膜的形成,从而增强其致密性和保护性能,降低合金的溶解速率。②稀土元素的“清除效应”,即Mg可与Fe、Cu、Ni等常见杂质形成稳定的金属间化合物,从而减缓由杂质引发的微电偶腐蚀^[21-22]。此外,稀土镁合金因兼具优异的力学性能与可控生物降解性,在生物医用领域也受到广泛关注。其中,富Nd的混合稀土金属在镁合金中,尤其是在WE系列中应用最多^[23]。钇(Y)能显著激活非基面滑移系统,从而提高材料的延展性。同时,其在镁基体中的固溶行为可显著提升合金的耐腐蚀性和高温抗氧化性能^[24-25]。因此,诸多研究者围绕含Y和Nd元素的镁-稀土合金微观组织与腐蚀行为之间的关系展开了深入探讨。LEE D J等^[26]通过微合金化显著提升了Mg-Sn-Zn-Al合金的耐腐蚀性,其中添加Y元素后挤压态TZA811合金的腐蚀性能显著提高。BAO L等^[27]研究了 $x(Y)/x(Zn)$ 对Mg-Y-Zn-Zr合金腐蚀行为及其机制的影响,发现不同的 $x(Y)/x(Zn)$ 会导致不同的腐蚀形貌,共晶W相引发穿晶腐蚀,致密的层状X相对基体具有良好保护作用,而花瓣状的Mg(OH)₂腐蚀产物层则无法有效保护基体。JIANG Q T等^[28]研究了Mg-7Y-xNd三元合金的腐蚀行为与力学性能,发现随着Nd含量增加,Mg₁₂(Y,Nd)₁相含量增加,而Mg₁₂(Y,Nd)₅相含量减少,合金的质量损失速率由17.502 0 mg/(cm²·d)降低至9.374 4 mg/(cm²·d)。ZEMKOVÁ M等^[29]考察了Y和Nd分别对经剧烈塑性变形处理的Mg-Y-Nd合金显微组织形成及其力学

与腐蚀性能的影响。结果显示,Mg-3.1Y-8P(ECPA)合金因晶粒细化和Y元素的固溶效应协同作用,兼具高强度、超细晶体组织和优异的耐腐蚀性能,而含Nd合金中形成的第二相颗粒在ECPA处理后则对耐腐蚀性产生不利影响。JAARA J J等^[30]研究了Mg-Zn-RE合金(其中RE代表Gd、Y和Nd)的腐蚀行为。结果显示,在各稀土元素摩尔分数相近的条件下,含Gd的合金腐蚀速率最高,而含Y和Nd的合金表现出最低的腐蚀速率。

综上,Y与Nd在提升Mg-Zn-Gd合金耐腐蚀性能方面的作用尚未得到系统研究,Nd对镁合金耐腐蚀性能的影响机制仍存在争议。因此,亟需开展更为深入的研究,以明确含稀土元素(Y和Nd)镁合金的腐蚀机制,从而拓展此类材料的应用潜力。本研究对未添加及添加Y和Nd元素的Mg-Zn-Gd合金的腐蚀行为进行初步表征,系统分析其腐蚀行为的影响机制,旨在为相关研究提供参考。

1 试验材料及方法

采用高纯Mg(>99.9%,质量分数,下同)、高纯Zn(>99.9%)、Mg-30Gd、Mg-25Zr、Mg-20Ca、Mg-30Nd以及Mg-30Y中间合金,在电阻炉中熔炼,制备了Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca(MZGZC)-xY(x=0,3,6,9,%,质量分数)-yNd(y=9,6,3,0,%,质量分数)合金,首先在N₂和SF₆混合气体保护气氛下熔化高纯Mg、Mg-25Zr、Mg-20Ca、Mg-30Nd、Mg-30Gd和Mg-30Y,随后在760℃向炉内加入高纯Zn。熔体冷却至720℃后倒入金属型中进行铸造。合金的化学成分通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)进行分析,结果见表1。同时对合金进行480℃保温8h的固溶处理,记为T4-8。

试样首先在水环境下依次使用500~3 000目的碳化硅(SiC)砂纸进行打磨,随后采用0.3 μm金刚石抛光膏进行抛光处理。抛光后的试样在由3 g的苦味酸+3 mL的冰醋酸+50 mL的乙醇+5 mL的去离子水组成的腐蚀液中浸蚀10 s。合金的显微组织通过光学显微镜(OM, Axio Imager 2)和带有能谱仪(EDX)的扫描电镜(SEM, Zeiss Gemini 300)进行观察。相组成采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8, Advanced A25)进行分析,采用Cu-Kα射线,工作电压为40 kV,电流为40 mA,扫描步长为0.02°,扫描范围2θ为10°~90°。第二相与基体之间的相对伏特电位差通过原子力显微镜(SKPFM, Bruker Multimode 8)在非接触模式下进行测量。

表1 铸态Mg-Zn-Gd-Zr-Ca-Y-Nd合金的化学成分分析

Tab.1 Chemical compositions of as-cast Mg-Zn-Gd-Zr-Ca-Y-Nd alloys

| 合金编号 | 名义成分 | w_B | | | | | | | % |
|------|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|----|---|
| | | Zn | Gd | Zr | Ca | Y | Nd | Mg | |
| 1 | Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca | 1.82 | 1.29 | 0.52 | 0.33 | — | — | 余量 | |
| 2 | Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca-9Nd | 1.84 | 1.18 | 0.43 | 0.33 | — | 9.08 | 余量 | |
| 3 | Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca-6Nd-3Y | 1.90 | 1.20 | 0.45 | 0.33 | 2.96 | 6.23 | 余量 | |
| 4 | Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca-3Nd-6Y | 1.88 | 1.20 | 0.40 | 0.30 | 6.05 | 3.09 | 余量 | |
| 5 | Mg-1.8Zn-1.2Gd-0.5Zr-0.3Ca-9Y | 1.80 | 1.20 | 0.47 | 0.30 | 9.04 | — | 余量 | |

在氢气析出试验中,试样通过环氧树脂封装,仅保留10 mm×10 mm的暴露面积用于测试。抛光后的试样在25℃下浸泡于3.5% NaCl溶液中48 h,析出的氢气(H₂)通过A置于试样上方的量气管收集。腐蚀速率通过 $v_H = 2.088 V_H / t$ 计算所得^[31-32],其中, v_H 为腐蚀速率,mm/a; V_H 为单位面积析出的氢气体积,mL/cm²;t为浸泡时间,h。

电化学测试采用Prince-ton VersaSTAT 3F电化学工作站进行,测试系统为三电极体系,包括工作电极、参比电极(SCE)和辅助电极(Pt)。在进行电化学阻抗谱(EIS)测试前,首先对合金进行开路电位(OCP)测试,直至系统电位稳定。EIS测试中所施加的扰动电压幅度为5 mV,扫描频率范围为100 kHz~0.1 Hz。极化曲线测试的扫描速率为0.1 mV/s,扫描电位相对于SCE范围为-1.8~1.1 V。采用Tafel外推法测定腐蚀速率时,首先通过Tafel拟合获得腐蚀电流密度(J_{corr} , A/cm²),进而计算平均腐蚀速率(v_i),计算公式为 $v_i = 22.85 J_{corr}^{[33]}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织分析

图1为铸态及T4-8热处理后的MZGZC-xY-yNd系列合金的X射线衍射(XRD)图谱。测试采用Cu K α 辐射,在2 θ 范围内进行扫描,扫描速率为5(°)/min。对于铸态合金,合金1的XRD图谱显示出W析出相和 α -Mg相的衍射峰,合金2中的析出相主要为Mg₄₁Nd₅。随着Y含量的增加和Nd含量的减少,在合金3中观察

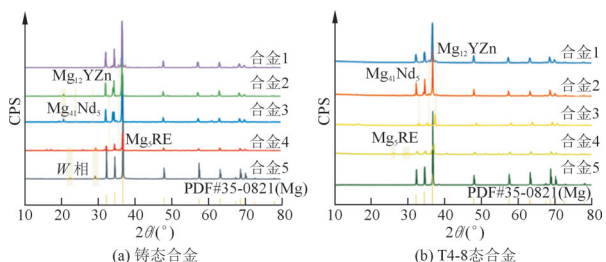


图1 铸态及T4-8态下MZGZC-xY-yNd合金的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of as-cast and T4-8 treated MZGZC-xY-yNd series alloy

到Mg₅RE相的生成。此外,在合金5中首次发现了长周期堆垛有序相(LPSO相)的存在。对于T4-8热处理状态,合金的主要相组分变化不大,但在合金1中未检测到W相的特征衍射峰,表明该相在热处理过程中已溶解或转变。在XRD图中未观察到 β_1 相(Mg₃Nd,面心立方)和 β 相(Mg₁₂Nd,四方晶系)的存在。合金2中由于添加了9%的Nd,在铸态及T4-8处理后均形成了稳定的 β_2 第二相(Mg₄₁Nd₅,四方晶系)。

图2为合金在铸态与T4-8态下的光学显微组织(OM)图。从合金1至合金5,无论在铸态还是T4-8状态下,晶粒尺寸都先减小后增大,这表明Nd元素在晶粒细化方面起到了显著作用,而Y元素对晶粒尺寸影响较小。这一现象可归因于Nd元素所引起的较宽的成分过冷区^[34]。在合金1中,晶粒呈等轴状,晶界不甚清晰,且存在少量条状分布的第二相。相比之下,合金5的晶粒尺寸明显增大,晶界逐渐模糊,第二相大量析出并呈柱状分布。经过固溶处理后,晶粒尺寸由30.97 μ m增长至43.54 μ m。

图3为MZGZC-xY-yNd合金在不同Y、Nd添加量及热处理条件下的SEM图像,图中黄色箭头区域的EDS分析结果见表2。可见合金1中晶界处的白色相(B点)为W相,晶粒内部的黑色相(A点)为 α -Mg相。合金2中晶界处的第二相呈网状分布(C点),并转变为Mg₄₁Nd₅相,且含量显著增加。合金3的第二相在晶界处呈骨架状分布,经分析为Mg₅RE₁相(D点)。当合金5中Y添加量进一步增加至9%时,面扫描结果显示第二相主要由Y和Zn构成,证实其为长周期堆垛有序相(LPSO相),该相沿晶界呈块状分布,定义为B-LPSO相。图3j~图3r可见,合金1中晶粒内部存在富Zn-Zr的第二相,呈不规则立方体状。在合金4中,第2种LPSO相在晶粒内部以纳米级片状形式分布,被定义为N-LPSO相。对于合金5,晶界处的富Y点状第二相(图3r中F点),成分为 x (Mg): x (Y)=88.83:6.51(见表2)。参照PENG P等^[35]、XU H B等^[36]在Mg-Zn-Y体系中的相鉴定标准,可初步判定为Mg₂Y相。

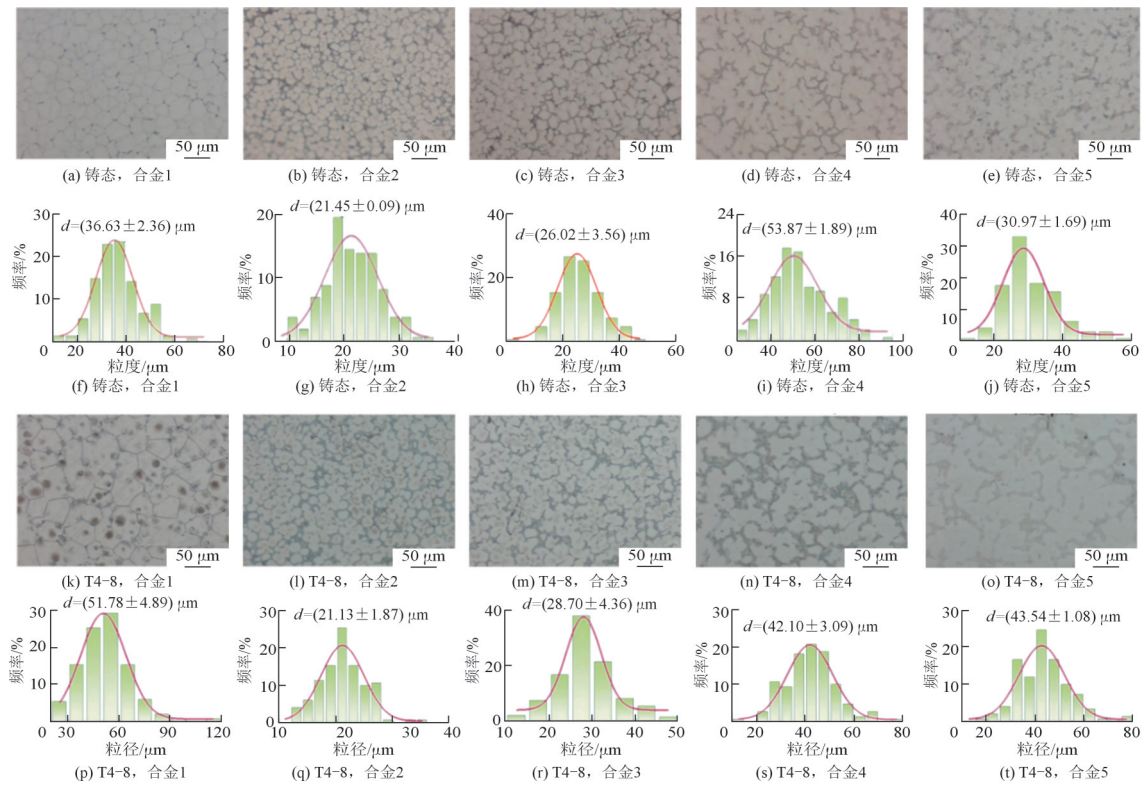


图2 铸态与T4-8状态下MZGZC-xY-yNd合金的光学显微组织及尺寸分布

Fig.2 OM images and size distribution of as-cast and T4-8 treated MZGZC-xY-yNd alloy

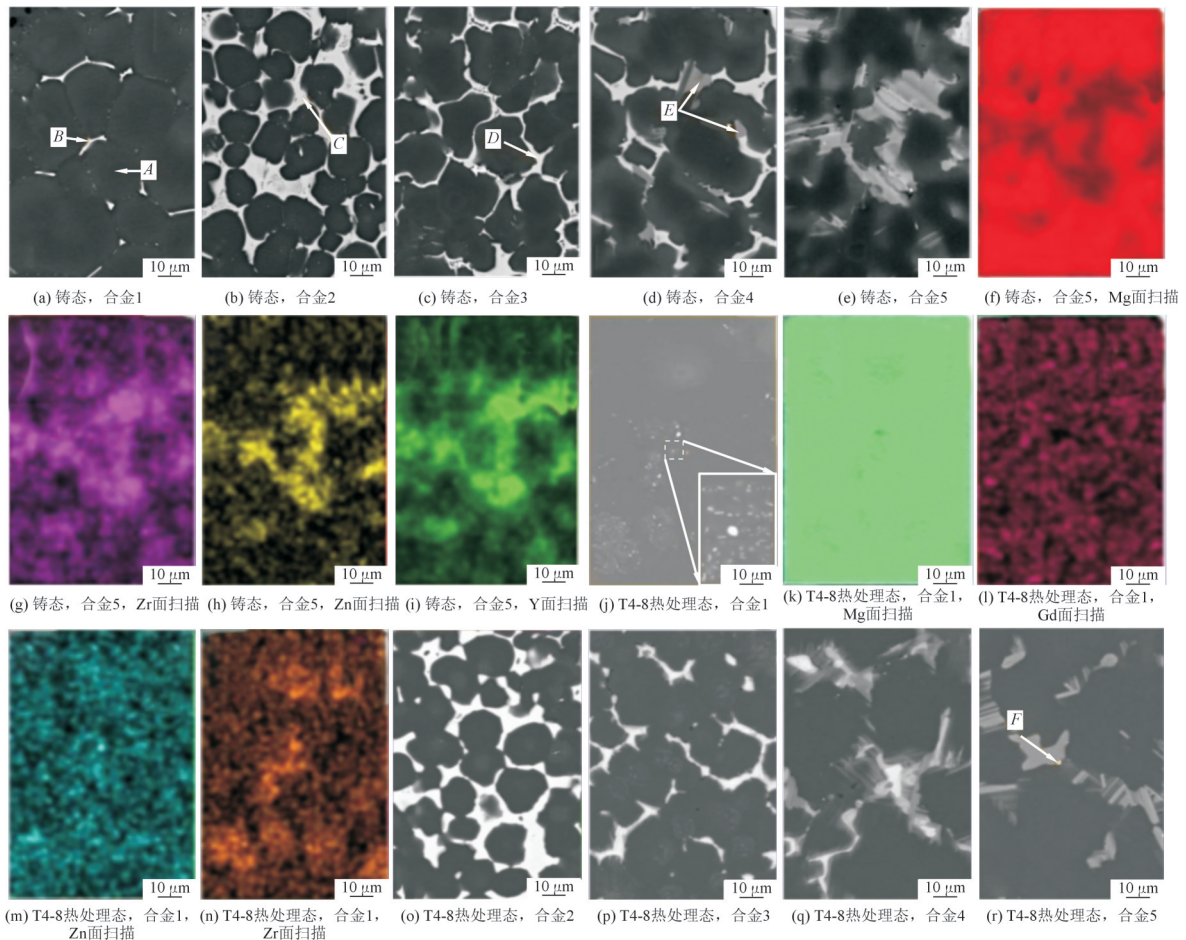


图3 MZGZC-xY-yNd合金的SEM图像

Fig.3 SEM images of MZGZC-xY-yNd alloy

表2 图3中黄色箭头区域的EDS分析结果

Tab.2 EDS results of marked region in Fig.3

| 分析点 | $x_B/\%$ | | | | | | | 可能相 |
|-----|----------|------|------|------|-------|------|------|----------------------------------|
| | Mg | Y | Nd | Zr | Zn | Gd | Ca | |
| A | 100 | — | — | — | — | — | — | α -Mg |
| B | 74.96 | — | — | 0.25 | 15.82 | 8.90 | 0.08 | W相 |
| C | 90.55 | — | 6.29 | — | 2.03 | 0.29 | 0.85 | Mg ₄₁ Nd ₅ |
| D | 83.84 | 3.12 | 7.38 | 0.11 | 3.75 | 0.68 | 1.13 | Mg ₅ RE ₁ |
| E | 92.42 | 3.72 | 0.52 | — | 2.77 | 0.20 | 0.37 | LPSO |
| F | 88.83 | 6.51 | — | 0.04 | 4.26 | 0.34 | 0.01 | Mg ₂ Y |

2.2 耐腐蚀性能测试

图4为合金在3.5%的NaCl水溶液中浸泡不同时间的氢气析出速率及平均腐蚀速率。对于铸态合金(合金1、合金4和合金5),浸泡过程中氢气析出速率稳定增加,分别达到2.35、2.47和2.17 mL/cm²。相比之下,合金2在48 h后的氢析出速率达10.23 mL/cm²,显

著高于其他4种合金。铸态合金的氢气析出速率排列为:合金5<合金1<合金4<合金3<合金2。从图4b可以看出,在测试期间,合金1、合金4和合金5的腐蚀速率基本保持稳定,而合金2在浸泡24 h后出现了腐蚀速率的明显升高。48 h后,腐蚀速率排列为:合金5<合金4<合金1<合金3<合金2。与铸态相比,经T4-8热处理的合金整体表现出氢气析出速率和腐蚀速率的下降趋势。48 h后,合金1、合金5和合金4的氢气析出速率分别为0.83、2.93和4.31 mL/cm²,而合金2和合金3分别为7.78和8.17 mL/cm²,显著高于其他3种合金。T4-8态合金的氢气析出速率按升序排列为:合金1<合金5<合金4<合金3<合金2,腐蚀速率在后期呈现一定上升趋势。浸泡48 h后,腐蚀速率的升序排列为:合金1<合金5<合金4<合金3<合金2。

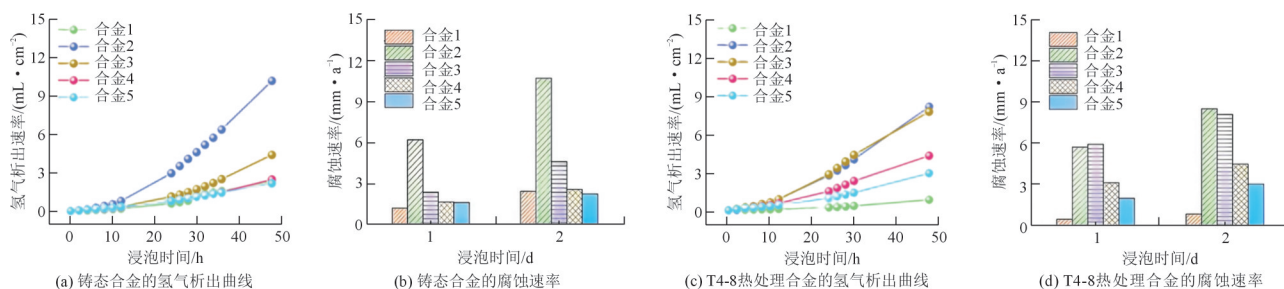


图4 合金在3.5%的NaCl溶液中浸泡不同时间后的氢气析出速率及平均腐蚀速率

Fig.4 H₂ precipitation volume rate and average corrosion rate of alloy immersed in 3.5% NaCl solution for different durations

图5为MZGZC-xY-yNd合金的动电位极化测试结果,腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})见表3。通常极化曲线中的阴极分支对应于析氢反应,而阳极对应的是镁基体的溶解行为。此外,通过拟合阴极Tafel曲线获得的 J_{corr} 值可作为评价MZGZC-xY-yNd合金耐腐蚀性能的重要指标,其数值越低,表示合金耐腐蚀性能越优。对于铸态合金而言,合金5和合金3在阳极区表现出一定的钝化特征,而合金1、合金2和合金4的阳极极化曲线则呈现活性溶解状态。合金2的 J_{corr} 由 9.96×10^{-6} A/cm²升高至 1.91×10^{-5} A/cm²,说明析氢反应增强,合金耐腐蚀性能降低。随着Nd含量减少而

Y含量增加, J_{corr} 值呈下降趋势,其中合金5的 J_{corr} 降至 2.69×10^{-6} A/cm²,表明表面氢析出反应显著减弱,耐腐蚀性能得到提升。对于T4-8热处理状态下的合金,其阳极极化行为基本保持一致,说明在该热处理条件下,Y与Nd含量的变化对合金阳极反应机制影响较小,而Y元素的引入可有效降低 J_{corr} ,抑制氢析出反应,从而提升合金的耐腐蚀性能。

表3 各合金极化曲线提取的关键电化学参数值

Tab.3 Critical values obtained from polarization curves of alloys

| 铸态 | E_{corr}/V_{SCE} | $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$ | $v_H/(mm \cdot a^{-1})$ | T4-8合金 | E_{corr}/V_{SCE} | $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$ | $v_H/(mm \cdot a^{-1})$ |
|----|--------------------|------------------------------|-------------------------|--------|--------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1号 | -1.56 | 9.96×10^{-6} | 0.23 | 1号 | -1.58 | 7.31×10^{-6} | 0.17 |
| 2号 | -1.58 | 1.91×10^{-5} | 0.44 | 2号 | -1.57 | 2.15×10^{-5} | 0.49 |
| 3号 | -1.52 | 3.08×10^{-6} | 0.07 | 3号 | -1.57 | 1.28×10^{-5} | 0.29 |
| 4号 | -1.62 | 1.56×10^{-5} | 0.36 | 4号 | -1.58 | 1.66×10^{-5} | 0.38 |
| 5号 | -1.51 | 2.69×10^{-6} | 0.06 | 5号 | -1.57 | 6.41×10^{-6} | 0.15 |

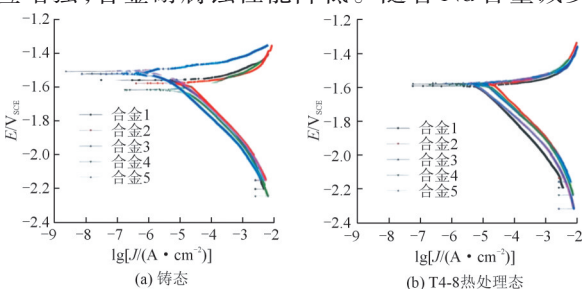


图5 MZGZC-xY-yNd合金在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of MZGZC-xY-yNd alloy in 3.5% NaCl solution

2.3 腐蚀形貌与腐蚀产物分析

图6为铸态合金在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的腐蚀形貌。可以看出,合金1表面相对平整,局部存在未腐蚀区域和线状腐蚀坑。合金表面的腐蚀产物以

片状形式均匀覆盖在基体上,裂纹较少且结构致密,能够有效阻隔腐蚀介质的渗透,从而对镁基体起到良好的保护作用,见图6f。当Nd添加量增加至9%时,镁基体完全被腐蚀产物所包覆,原有的未腐蚀区域完全消失。通过高倍图像可以观察到腐蚀产物呈松散片状结构,较差的附着性使表面难以形成有效的防护层,从而导致耐腐蚀性能显著下降。合金3的腐蚀形貌与合金2相似,但合金3的腐蚀坑更小、更浅,表明其耐蚀性能有所改善。在低倍图像中,合金3表面腐蚀坑浅而分散,而在高倍图像中,腐蚀产物呈现出致密片状、条带状及紧凑花瓣状的复合结构,结构均匀致密,能够有效抑制进一步腐蚀。合金5表面形成的腐蚀产物最为致密,说明其具有最佳的耐腐蚀能力。不同合金间腐蚀产物膜形貌的差异主要归因于第二相的溶解行为、基体中Y和Nd含量差异,以及表面氢析出量的不同。综上,添

加Y元素显著提高了腐蚀产物膜的致密性和均匀性,从而有效提升了合金的耐腐蚀性能,而过量Nd的引入则倾向于形成松散、低附着力的腐蚀产物,不利于基体保护。该结论与电化学及氢析出测试结果保持一致。

图7~图11为铸态合金的腐蚀截面形貌。可以看出,合金1的腐蚀产物膜较均匀,且厚度最小,约为 $24.5\ \mu\text{m}$ 。合金2的腐蚀产物膜分布不均,厚度约为 $45.12\ \mu\text{m}$ 。随着Nd含量的减少与Y含量的增加,腐蚀产物膜的厚度逐渐降低,至合金3时降至 $34.26\ \mu\text{m}$ 。对于Y含量为9%的合金5,虽然膜厚变化不大,但其均匀性进一步提升。这表明,合金中较高的Nd含量会导致腐蚀产物膜增厚且结构不均,从而降低耐腐蚀性能,而Y含量的增加有助于提高产物膜的致密性与均匀性,从而改善合金的耐腐蚀性。EDS结果显示腐蚀产物层中富集O和Cl元素,表明腐蚀过程中形成了氧化物与氢氧

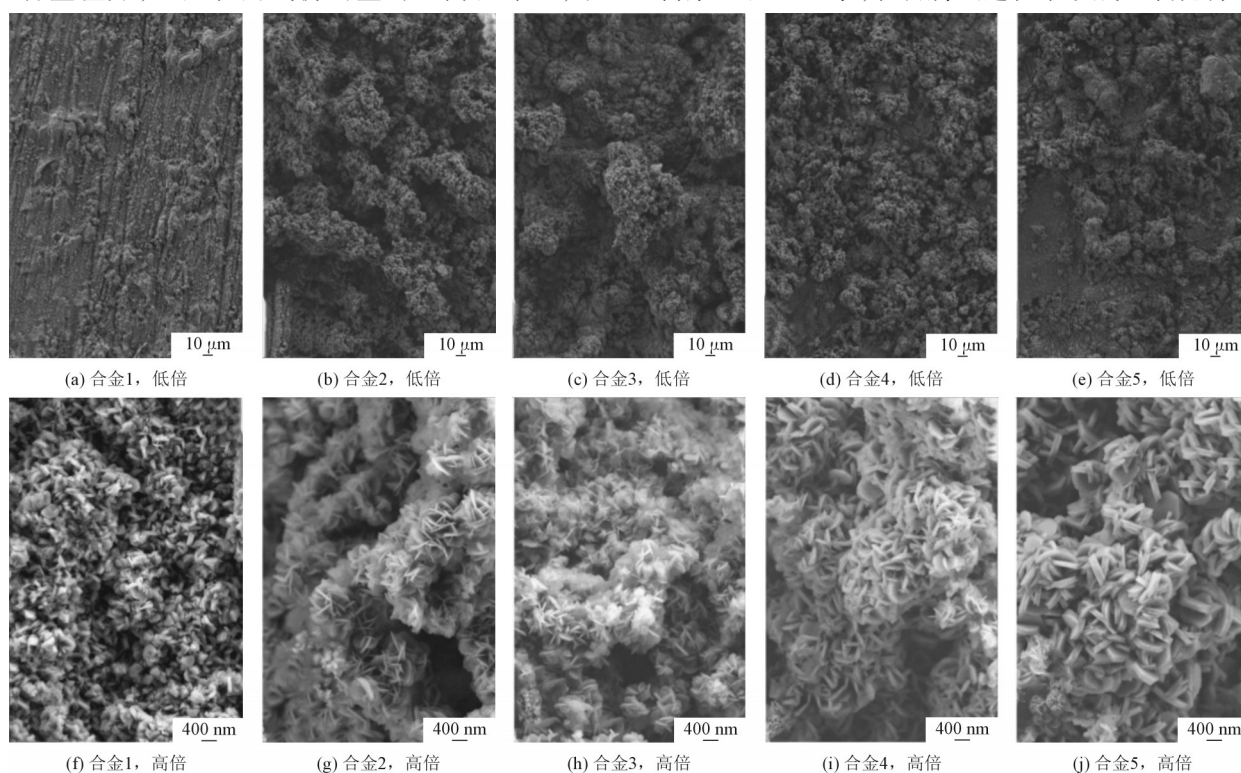


图6 铸态合金在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的腐蚀形貌(保留腐蚀产物层)

Fig.6 Corrosion morphologies of as-cast alloys after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

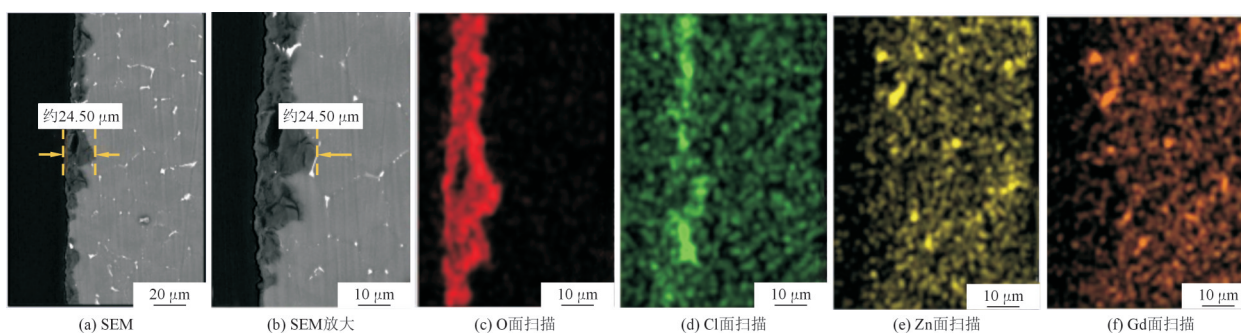


图7 铸态合金1在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的截面背散射电子(BSE)图像及EDS分析结果

Fig.7 Cross-section BSE images and EDS results of as-cast alloy 1 after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

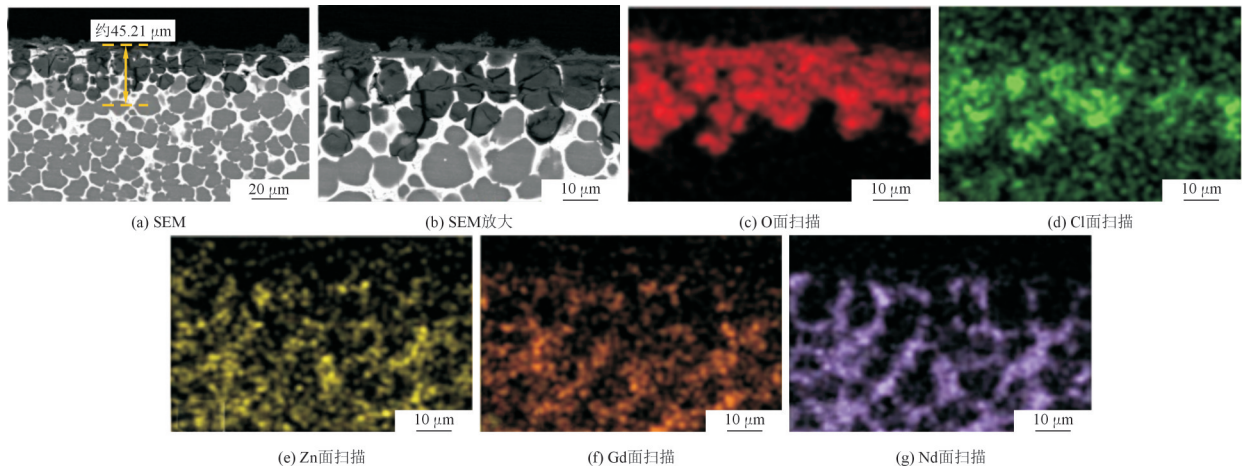


图8 铸态合金2在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的截面背散射电子(BSE)图像及EDS分析结果

Fig.8 Cross-section BSE images and EDS results of as-cast alloy 2 after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

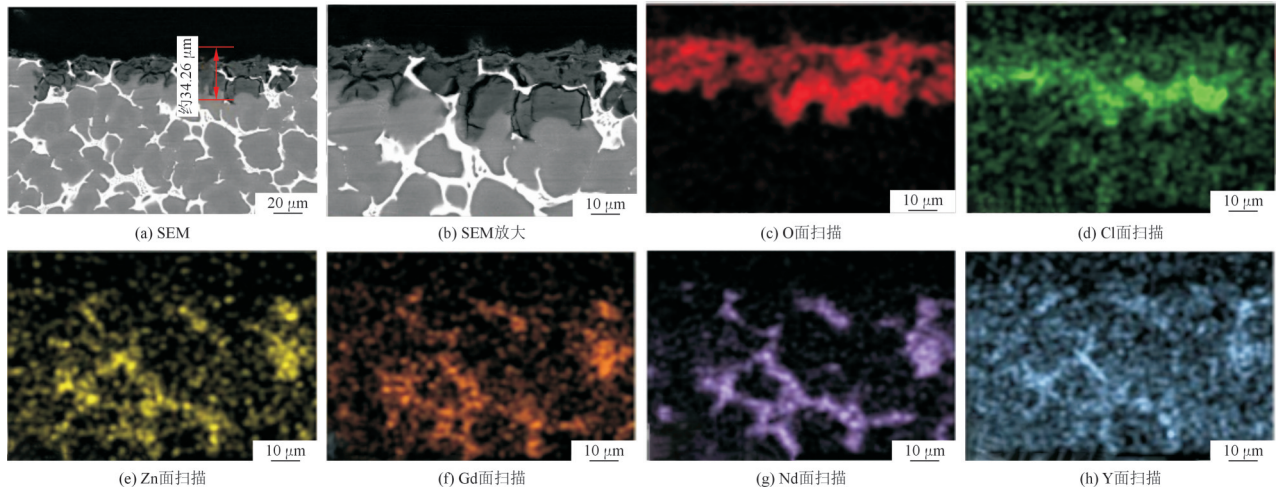


图9 铸态合金3在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的截面背散射电子(BSE)图像及EDS分析结果

Fig.9 Cross-section BSE images and EDS results of as-cast alloy 3 after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

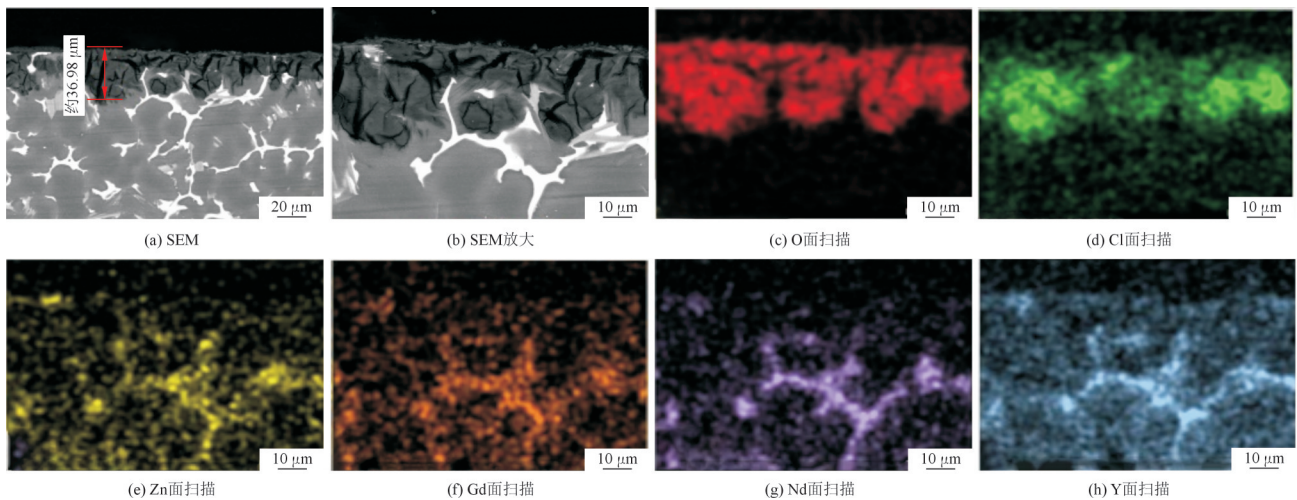


图10 铸态合金4在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的截面背散射电子(BSE)图像及EDS分析结果

Fig.10 Cross-section BSE images and EDS results of as-cast alloy 4 after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

化物。对于合金2,其未腐蚀区域中仍可检测到少量 Cl^- ,进一步验证了其耐腐蚀性能较差,这是由于 Cl^- 具有强渗透性,而合金4和合金5的未腐蚀区域中未检测到 Cl^- ,说明其具有更好的抗 Cl^- 侵蚀能力。Y和Nd元

素在不同合金中的分布情况亦存在差异,在合金2中,Nd主要集中于第二相中,而在合金3中,部分Nd已开始扩散进入Mg基体。相比之下,Y元素主要分布于第二相中,但在合金4中,Mg基体中也检测到Y与Nd的共

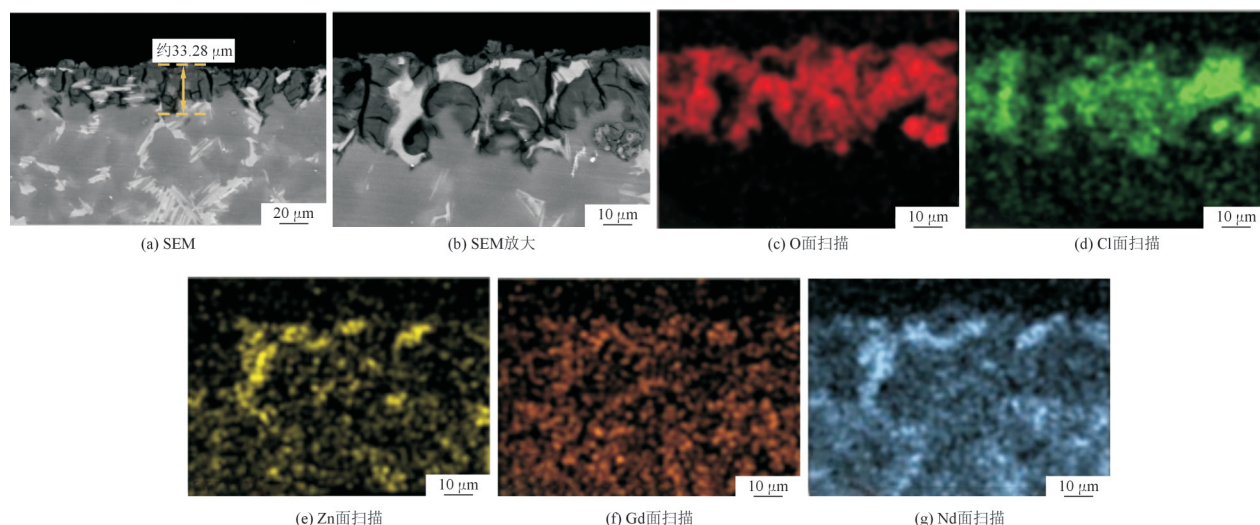


图11 铸态合金5在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的截面背散射电子(BSE)图像及EDS分析结果

Fig.11 Cross-section BSE images and EDS results of as-cast alloy 5 after immersion in 3.5% NaCl solution for 48 h

存。由此可推断,高Nd含量有助于促进Y在基体中的有效扩散,表明Nd在一定程度上增强了Y元素在Mg基体中的溶解与分布能力。

2.4 原子力显微镜(SKPFM)分析

为进一步深入理解第二相结构对腐蚀机制的影响,

采用原子力显微镜(SKPFM)对5种合金的形貌图像、表面电位图和电位剖面进行了表征,进而分析合金在腐蚀过程中的阴极或阳极特性,见图12。在功函数模式下,亮区表示具有更高表面电位的区域,而暗区则相对较低。可以看出,第二相在图像中通常表现为比镁基体更亮的区域,表明其具有更高的伏特电位。

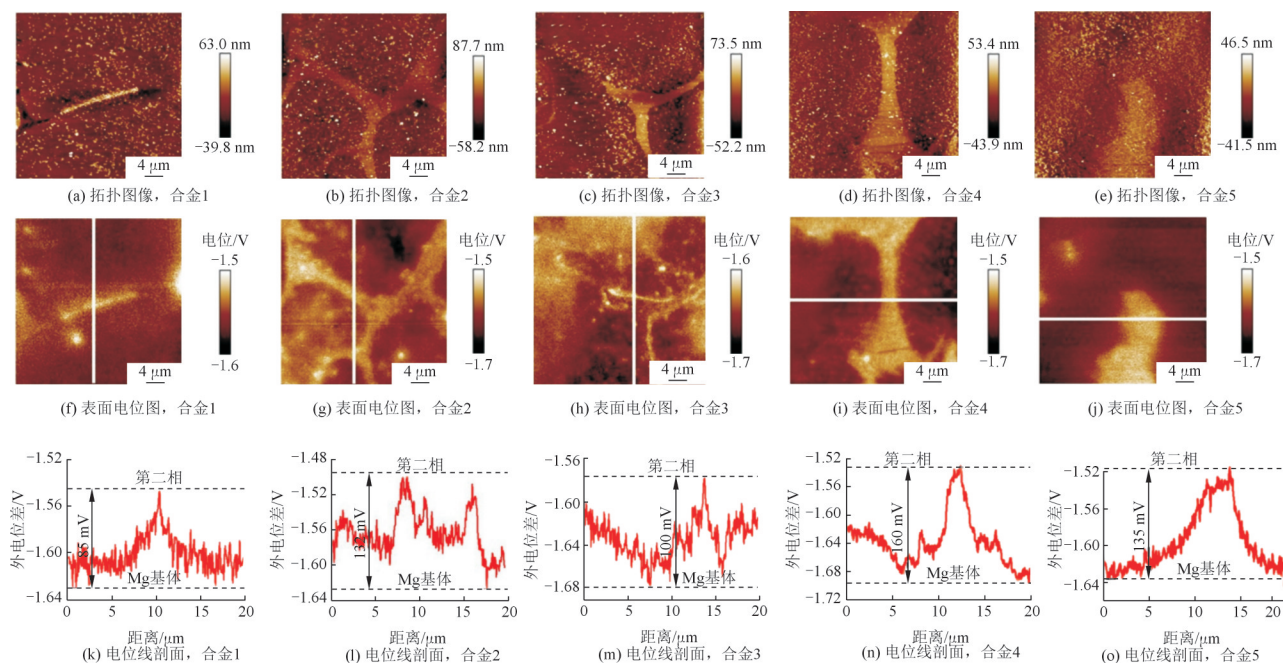


图12 5种铸态合金的SKPFM结果

Fig.12 SKPFM results of as-cast alloys

微电偶腐蚀现象明显,镁基体作为微阳极优先发生腐蚀。然而,伏特电位的具体数值随着第二相类型的不同而显著变化。在铸态合金中,合金1中第二相比基体更亮,说明W相的电位更正,且与镁基体之间的电位差(E_D)约为85 mV。随着9%的Nd的加入, E_D 增大至132 mV。值得注意的是,在第二相内部出现更亮的区域,表明内部呈网格状的相进一步增加了 E_D 。对于

加入3%Y的合金3, E_D 下降至100 mV。然而,当Y含量提高至6%(合金4)时, E_D 升高至160 mV,为5种合金中最高。若仅添加Y元素(合金5), E_D 为135 mV,与合金1相比增加了约50 mV。

2.5 讨论

上述研究表明,金属间化合物与镁基体之间的微

电偶腐蚀是影响镁合金腐蚀行为的关键因素之一。电位差(E_D)引发微电偶腐蚀电池的形成。在铸态合金中, W 相的电位差低于 $Mg_{41}Nd_5$ 和LPSO相(约85 mV),而在固溶态中,富Zn-Zr相的电位差也低于其他第二相(约126 mV)。因此,含有 W 相和富Zn-Zr相的合金1表现出较低的微电偶腐蚀倾向。金属间化合物的尺寸对腐蚀行为有显著影响,粗大的金属间化合物易成为点蚀起始点,而细小的金属间化合物对腐蚀诱导作用较弱。值得注意的是,电位差仅是微电偶腐蚀的驱动力之一,阴极相的电化学活性同样关键。合金2中 $Mg_{41}Nd_5$ 相的电位差高达132 mV,与在图5a中阴极Tafel斜率显著降低展示出的强阴极催化活性协同作用,使析氢反应加剧(见图4a)。相反的是,合金5的LPSO相虽电位差较高(135 mV),但其较低的氢过电位抑制阴极反应动力学,使 J_{corr} 降至 2.69×10^{-6} A/cm²(见表3)。

从图8~图11可知,铸态合金2因 $Mg_{41}Nd_5$ 相引发剧烈微电偶腐蚀,第二相周围出现严重的局部点蚀和裂纹,可能与氧化膜中的高压应力有关。而合金1由于较低的阴极活性(见图12)及细小的第二相粒径(见图3),其点蚀现象被显著抑制。微电流腐蚀速率与阴极和阳极面积比密切相关,较小的电极面积比有助于降低腐蚀速率。随着Y含量增加、Nd含量减少,合金中第二相的体积分数及分布面积减少,腐蚀性能得到提升。当Y含量达到9%时,LPSO相周围的 α -Mg溶解情况改善,进一步表明细化的颗粒结构有助于降低微电偶腐蚀倾向。合金5的LPSO相虽具有135 mV电位差,但其连续网状分布形成物理屏障,阻隔腐蚀介质扩散。同时,Y元素促进致密氧化膜生成(见图6m~图6o),其保护性源于 Y^{3+} 掺杂降低 $Mg(OH)_2$ 膜缺陷密度,以及LPSO相溶解释放 Y^{3+} 实现的动态修复效应。后者可解释图11中未腐蚀区无 Cl^- 的现象,符合点缺陷模型对阳离子空位迁移的抑制理论。极化曲线结果表明,除铸态合金5外,其他所有合金未形成钝化膜(图5)。研究合金可分为两类,含钝化膜的铸态合金5和未形成钝化膜的合金。铸态合金5因晶粒较小(30.97 μm),展现出更好的腐蚀抗力。相比之下,未形成钝化膜的合金中,晶粒尺寸增大时腐蚀抗力有所提升。然而,仅依赖晶粒尺寸难以准确排名腐蚀性能,因为晶粒尺寸对腐蚀行为的影响并不一致。晶界腐蚀敏感性实则受溶质偏析调控:Y在晶界的富集(见图10)降低界面能,抑制晶界活性。而合金2高Nd含量导致Nd偏聚于第二相(图8),未改善晶界耐蚀性,反因相界面增多加剧腐蚀。T4-8处理虽溶解部分 β 相降低微电偶效应,但残余富Zn-Zr相仍维持126 mV电位差,这表明完全消除微电

偶腐蚀需优化热处理制度以清除不可溶第二相。

此外,金属间化合物的形貌与分布方式显著影响腐蚀性能。LPSO相具有较高的电位差,易诱发表点蚀,但当其呈连续网络状分布时,可在一定程度上形成腐蚀阻挡层。晶界处网状分布的金属间化合物对腐蚀具有显著抑制作用。尽管合金2中的第二相也呈连续分布,但其粗大结构和较大的阴极和阳极面积比导致其无法有效抑制腐蚀。Y元素的加入促使LPSO相的形成,并且原子力显微镜(SKPFM)结果表明,LPSO相的均匀电位差能够有效降低腐蚀驱动力,进一步增强其腐蚀阻力,其中当 $x(Y)/x(Nd)$ 为3时,合金3的 Mg_5RE_1 相呈细化骨架状,其100 mV电位差与优化的阴极/阳极面积比协同抑制局部腐蚀。但高Nd合金中粗大 $Mg_{41}Nd_5$ 相增大阴极活性面积,加剧析氢反应。值得注意的是,Nd通过扩大成分过冷细化晶粒至28.4 μm ,但Y固溶提升基体电位的效果更显著,总体使合金5获得最佳耐蚀性。综上所述,Y元素通过改变金属间化合物的形态、分布以及氧化膜的修复能力,显著改善了镁合金的腐蚀性能。

3 结 论

(1)研究了Y和Nd元素在Mg-Zn-Gd系合金中的协同作用,显著提升了该合金的耐腐蚀性能。试验结果表明,Nd的加入促进了 $Mg_{41}Nd_5$ 相的析出,虽有效细化晶粒,但也导致腐蚀性下降,主要因第二相与镁基体之间的电位差较大(约130 mV)。Y添加抑制了Nd在合金基体中的扩散,显著提高了合金的耐腐蚀性能,尤其是在Y含量达到9%时,形成了长周期堆垛有序相(LPSO相)。LPSO相的形成改善了合金的腐蚀阻力,主要由于其均匀的电位差和形成致密的氧化膜。

(2)通过T4-8固溶处理,尽管合金的腐蚀行为整体得到了提升,但其腐蚀机制与铸态保持一致。在所有合金中,含9%的Y的合金表现出最佳的耐腐蚀性能,其通过形成均匀致密的氧化膜,有效防止了腐蚀过程中的局部腐蚀和氢气析出。

参 考 文 献

- [1] KAINER K U, VON BUCH F. The Current State of Technology and Potential for Further Development of Magnesium Applications [M]. KAINER K U, ed. Magnesium Alloys and Technology, Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 1-22.
- [2] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Johnson, fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion [J]. Prog. Mater. Sci., 2017, 89: 92-193.
- [3] KAINER K U. Magnesium Alloys and Their Applications: Proceedings of the International Conference [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [4] ABBOTT T B. Magnesium: Industrial and research developments

- over the last 15 years [J]. Mater. Sci. Forum, 2003, 419-422: 120-127.
- [5] BIRBILIS N, EASTON M A, SUDHOLZ A D, et al. On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 683-689.
- [6] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K S. Corrosion behavior of Mg-Mn-Ca alloy: Influences of Al, Sn and Zn [J]. J. Magnes. Alloys, 2019, 7: 38-46.
- [7] FENG Y J, LI Q, ZHAO T L, et al. A quasi-passivated film formed on as-solutionized Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2022, 198: 110-136.
- [8] QIAO Z, SHI Z, HORT N, et al. Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting [J]. Corros. Sci., 2012, 61: 185-207.
- [9] MA Y J, XIONG H, CHEN B. Effect of heat treatment on microstructure and corrosion behavior of Mg-5Al-1Zn-1Sn magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2021, 191: 109-117.
- [10] WOO S K, BLAWERT C, YASAKAU K A, et al. Effects of combined addition of Ca and Y on the corrosion behaviours of die-cast AZ91D magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2020, 166: 108 451-108 458.
- [11] LI X J, LIU S H, DU Y. Investigation on the corrosion resistance of the Mg-10Al-xMn alloys based on thermodynamic calculations [J]. Corros. Sci., 2021, 189: 109 631.
- [12] SOLTAN A, DARGUSCH M S, SHI Z, et al. Understanding the corrosion behaviour of the magnesium alloys EV31A, WE43B, and ZE41A [J]. Mater. Corros., 2019, 70: 1 527-1 552.
- [13] CAIN T W, GLOVER C F, SCULLY J R. The corrosion of solid solution Mg-Sn binary alloys in NaCl solutions [J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 564-575.
- [14] LI M X, WANG C, LI Y J, et al. Tailoring the microstructure and enhancing the corrosion resistance of extruded dilute Mg-0.6Al-0.5Mn-0.25Ca alloy by adding trace Ce [J]. Corros. Sci., 2022, 207: 110 605.
- [15] KUMAR A, CHOUDHARI A, GUPTA A K, et al. Rare-earth based magnesium alloys as a potential biomaterial for the future [J]. J. Magnes. Alloys, 2024, 12: 3 841-3 897.
- [16] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5% NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2012, 55: 301-312.
- [17] ATRENS A, SHI Z, MEHREEN S U, et al. Review of Mg alloy corrosion rates [J]. J. Magnes. Alloys, 2020, 8: 989-998.
- [18] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance [J]. Adv. Eng. Mater., 2003, 5: 837-858.
- [19] MENG J, SUN W, TIAN Z, et al. Corrosion performance of magnesium (Mg) alloys containing rare-earth (RE) elements [J]. Prev. Magnes. Alloys, 2013, 44(3): 38-60.
- [20] SRINIVASAN A, BLAWERT C, HUANG Y, et al. Corrosion behavior of Mg-Gd-Zn based alloys in aqueous NaCl solution [J]. J. Magnes. Alloys, 2014, 2(3): 245-256.
- [21] 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]. Mater. Des., 2015, 88: 871-879.
- [22] ROSALBINO F, ANGELINI E, DENEGRII S, et al. Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE = Ce, Er) [J]. Intermetallics, 2006, 14: 1 487-1 492.
- [23] AGNEW S R, DUYGULU O. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy deformation [J]. Int. J. Plast., 2005, 21(6): 1 161-1 193.
- [24] LIU X B, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg-Y binary magnesium alloy [J]. J. Magnes. Alloys, 2017, 5: 26-34.
- [25] PRASAD A, SHI Z, ATRENS A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys [J]. Corros. Sci., 2012, 55: 153-163.
- [26] LEE D J, KIM B, LEE S, et al. Enhanced corrosion resistance of Mg-Sn-Zn-Al alloy by Y microalloying [J]. Scr. Mater., 2019, 163: 125-129.
- [27] BAO L, ZHANG Z Q, LE Q C, et al. Corrosion behavior and mechanism of Mg-Y-Zn-Zr alloys with various Y/Zn mole ratios [J]. J. Alloys Compd., 2017, 712: 15-23.
- [28] JIANG Q T, LV X Z, LU D Z, et al. The corrosion behavior and mechanical property of the Mg-7Y-xNd ternary alloys [J]. J. Magnes. Alloys, 2018, 6(4): 346-355.
- [29] ZEMKOVÁ M, MINÁRIK P, DITTRICH J, et al. Individual effect of Y and Nd on the microstructure formation of Mg-Y-Nd alloys processed by severe plastic deformation and their effect on the subsequent mechanical and corrosion properties [J]. J. Magnes. Alloys, 2023, 11(2): 509-521.
- [30] JAYARA J J, RAGHU K G, SRINIVASAN A. Corrosion behavior of Mg-Zn-RE alloys (RE = Gd, Y, Nd) [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2023, 32: 2 840-2 852.
- [31] CAO F Y, SHI Z M, SONG G L, et al. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X=Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 60-97.
- [32] CAO F Y, SHI Z M, HOFSTETTER J, et al. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ [J]. Corros. Sci., 2013, 75: 78-99.
- [33] SHI Z M, LIU M, ATRENS A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 579-588.
- [34] ZHANG J H, NIE K B, DENG K K, et al. Effect of Nd on the microstructure and mechanical properties of Mg-3Zn-0.5Zr alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2022, A838: 142 562.
- [35] PENG P, LI Q, YAN X T, et al. Microstructure and mechanical properties of heat-treated Mg-6.2Li-3.5Al-3Y alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2022, A857: 114 039.
- [36] XU H B, JIANG J, BI G L, et al. Microstructure and mechanical properties of extruded and rolled Mg-Y-Zn-Ni-Co alloy [J]. J. Mater. Res. Technol., 2023, 27: 8 323-8 333.

(编辑:张正贺)