

# 稀土对 AZ91 镁合金干湿交替循环腐蚀行为的影响

周伟光<sup>1</sup>, 贾瑞灵<sup>1</sup>, 张贵龙<sup>1</sup>, 郭 锋<sup>1</sup>, 张 伟<sup>2</sup>

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 镧铈 (La, Ce) 混合稀土的添加改变了 AZ91 镁合金微观组织和元素分布。La 元素与 Ce 元素在 AZ91 镁合金中以不同的形式存在, 一部分固溶在镁合金基体中, 一部分参与生成了针状的  $Al_4(La,Ce)$  相和粒状的  $Al_{10}Ce_2Mn_7$  相。稀土添加后 AZ91 镁合金中  $\beta$  相的体积分数有所降低, Al 元素分布由晶界向晶内迁移。对不同添加量的稀土镁合金在模拟融雪剂溶液中的干湿交替循环腐蚀行为的研究结果表明, La、Ce 混合稀土的添加, 可以增加镁合金表面膜的致密度。虽然混合稀土降低了镁合金的自腐蚀电位, 但腐蚀电流密度相比较于 AZ91 明显降低。SECM 结果则表明, 稀土添加可以减少镁合金表面微区的活性点数量。

**关键词:** 镁合金; 稀土; 腐蚀; 干湿交替

中图分类号: TG146.2\*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1893-07

镁合金以其密度低、比强度高及易回收等方面的优势, 成为满足汽车轻量化、环保化发展最具潜力的金属结构材料。但是镁合金易于腐蚀是阻碍其广泛应用的重要原因之一<sup>[1,2]</sup>。稀土元素不但可以增强镁及镁合金的力学性能<sup>[3-5]</sup>, 还可以有效提升其耐蚀性。一些研究者针对稀土增强传统镁合金的耐蚀性展开研究并取得一定成果。吴国华等<sup>[6]</sup>的研究表明, 稀土 La 添加可以提高 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中的耐蚀性。Liu 等<sup>[7]</sup>在 AM60 合金中分别加入 Ce 或 La, 在 3.5%NaCl (质量分数) 溶液中的浸泡试验及电化学测试表明, 适量的 Ce 或 La 均有增强 AM60 耐蚀性的作用。Ce 或 La 同样可增强 AM60 在连续薄液膜条件下的耐蚀性<sup>[8]</sup>。李高林等<sup>[9]</sup>的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。

显然, 关于稀土元素对镁合金在连续湿环境中腐蚀行为影响的研究取得了一些有意义的结果, 但环境条件的差异使得合金的腐蚀行为发生改变。当镁合金用于汽车底盘或轮毂等重要部件时, 其面临的应用环境不再是连续的湿环境, 而是干湿交替的腐蚀环境。因此, 本研究模拟汽车用镁合金在冬季路面上经常遇到的融雪剂溶液中的干湿交替腐蚀环境, 考察添加不同含量 La、Ce 混合稀土后 AZ91 镁合金在该环境中的腐蚀行为。

## 1 实 验

试验材料为 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, %), 以及含有 20%La、Ce (质量分数) 混合稀土的中间合金。La、Ce 混合稀土的添加量分别为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 (质量分数, %)。将加入不同质量分数中间合金的 AZ91 镁合金在真空炉中熔炼, 加热至 730 °C 保温 20 min 后倒入金属模具后自然冷却。采用线切割从铸锭取样, 分别加工成尺寸为 10 mm×10 mm×6 mm (用于电化学测试) 及 15 mm×15 mm×4 mm (用于腐蚀失重试验) 的试样。试样表面经过预磨、抛光处理后, 先后在丙酮和无水乙醇中清洗吹干、放置于干燥器中待用。

采用干湿交替试验设备进行循环腐蚀试验。模拟融雪剂的成分 (质量分数) 为 60%NaCl、40%CaCl<sub>2</sub>, 配制成浓度为 3.5% (质量分数, 下同) 的融雪剂溶液。试验共进行了 20 个干湿交替循环腐蚀。每个循环腐蚀是指在融雪剂溶液中连续浸泡 2 h, 排出融雪剂后在室温下自然干燥 10 h。每 4 个循环取样 1 次, 采用三氧化铬 (GrO<sub>3</sub>)、硝酸银 (AgNO<sub>3</sub>)、硝酸钡 (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 加去离子水配制成的溶液清洗试样表面的腐蚀产物, 测量试样的腐蚀失重 (精确到 0.001 mg)。采用 SEM

收稿日期: 2016-07-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51101082)

作者简介: 周伟光, 男, 1986 年生, 硕士, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6577257, E-mail: 1411090429@qq.com

(S-3400N) 对不同稀土添加量的镁合金的组织及腐蚀形貌进行观察。采用 XRD (D/max-2500/PC) 对添加稀土前后镁合金的相结构进行检测。

采用德国 Zahner 公司生产的型号为 Zennium 电化学工作站进行动电位极化曲线测试, 腐蚀介质为 3.5% 融雪剂溶液。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。试样的有效暴露面积为 1.0 cm<sup>2</sup>, 扫描速度为 1 mV/s。

扫描电化学显微镜 (SECM) 测试是在添加了 0.1 mmol/L 电活性物质二茂铁甲醇 (FcOH) 的 3.5% NaCl 溶液中进行, 以铂片作为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 操作方式为反馈模式。扫描探针是直径为 10 μm 的铂丝, 在探针表面施加 0.4 V 电压, 以促进电活性物质 FcOH 发生氧化反应。探针扫描范围为 100 μm × 100 μm。

## 2 结果与分析

### 2.1 La、Ce 混合稀土对 AZ91 镁合金组织结构的影响

镁合金在实际的凝固过程中, 往往偏离平衡凝固过程, 经历的是非平衡凝固过程。其组织由树枝状的 α-Mg (Al 在 Mg 中形成的固溶体) 和沿晶界分布的第二相 β 相 (其化学式为 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) 组成<sup>[10]</sup>。AZ91 合金含有少量的 Mn 元素, 通常会形成 AlMn 金属间化合物<sup>[11]</sup>。图 1 为 AZ91 和 AZ91+xRE (xRE 分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 1.2% (质量分数), La、Ce 混合稀土) 镁合金铸态组织的 SEM 形貌。由图 1a 可见, 未添加稀土的镁合金由 α-Mg 和晶界处连续分

布的 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 以及少量白色颗粒状或条状相 (Al-Mn 相) 构成。由图 1d~1g 可见, 添加混合稀土的镁合金中出现了一些针状、粒状的新相 (统称为 γ 相)。随着 La、Ce 混合稀土添加量的增加, 原本分布在晶界处的 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相呈现碎化的同时体积分数也有所减小, 有些碎小的 β 相弥散分布在基体上。随着稀土含量的增加, γ 相的数量明显增加甚至有富集的趋势 (图 1f~1g)。

对添加 1.0% La、Ce 混合稀土的镁合金中新生成的不同形态的 γ 相进行能谱 (EDS) 分析。图 2a 为粒状相的能谱结果。图 2b 为针状相的能谱结果。可见, 粒状相中仅检测到 Ce 1 种稀土元素, 而针状相则含有 La、Ce 2 种稀土元素。

图 3a 的 XRD 结果表明 AZ91 铸造镁合金的相结构为 α-Mg 和 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>。由图 3b 可知, 添加 La、Ce 混合稀土后, AZ91 镁合金中除了 α 相和 β 相对应衍射峰外, 还出现了 Al<sub>4</sub>(La, Ce) 以及 Al<sub>10</sub>Ce<sub>2</sub>Mn<sub>7</sub> 等含稀土相的衍射峰。结合 SEM、EDS 及 XRD 检测结果可知, 添加稀土后, 镁合金中 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的数量减少, 并且由晶界上连续分布转变为弥散分布。针状相对应为 Al<sub>4</sub>(La, Ce), 粒状相对应为 Al<sub>10</sub>Ce<sub>2</sub>Mn<sub>7</sub>。针状相呈现随机分布, 有的位于晶界, 有的分布在晶内, 还有些分布在 β 相上。而粒状相主要弥散分布在晶内 (见图 1b~1g)。

### 2.2 镁合金在干/湿交替腐蚀环境中的腐蚀行为

采用腐蚀失重试验表征镁合金在模拟融雪剂溶液中经历不同干湿交替循环腐蚀的腐蚀速率。在干湿交替循环腐蚀过程中, 在湿环境中反应生成的腐蚀产物,

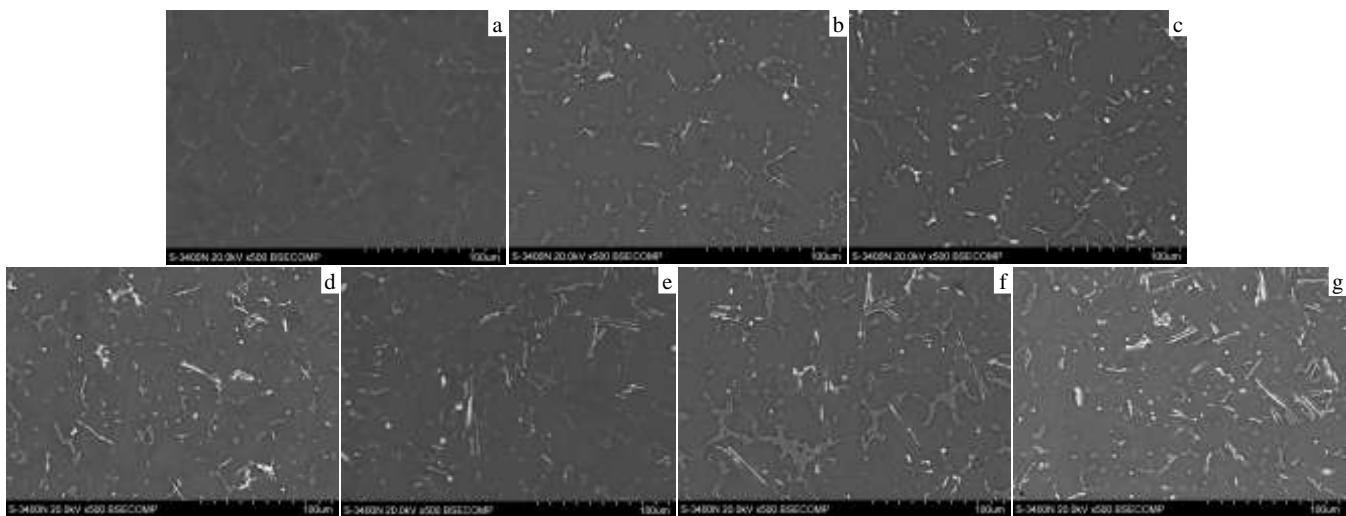


图 1 添加不同含量 (La, Ce) 混合稀土的 AZ91 镁合金 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of AZ91 magnesium alloys with different contents of (La, Ce) mischmetal addition: (a) without RE, (b) 0.2%, (c) 0.4%, (d) 0.6%, (e) 0.8%, (f) 1.0%, and (g) 1.2%

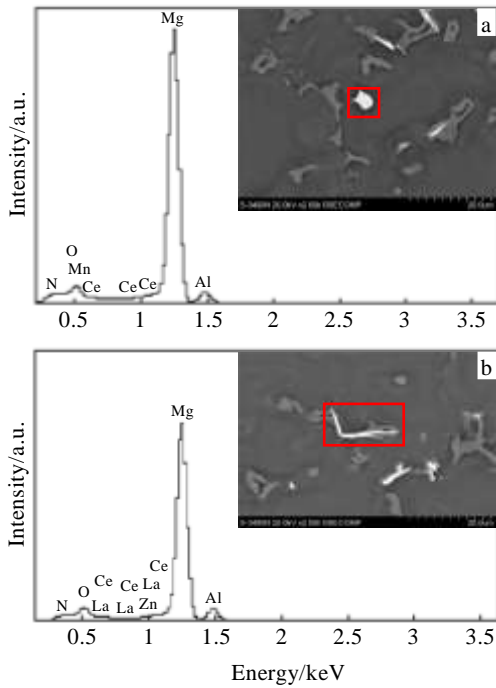


图 2 不同形态  $\gamma$  相的扫描电镜形貌及 EDS 能谱

Fig.2 SEM images and EDS spectra of different shapes  $\gamma$  phase:

(a) granular phase and (b) acicular phase

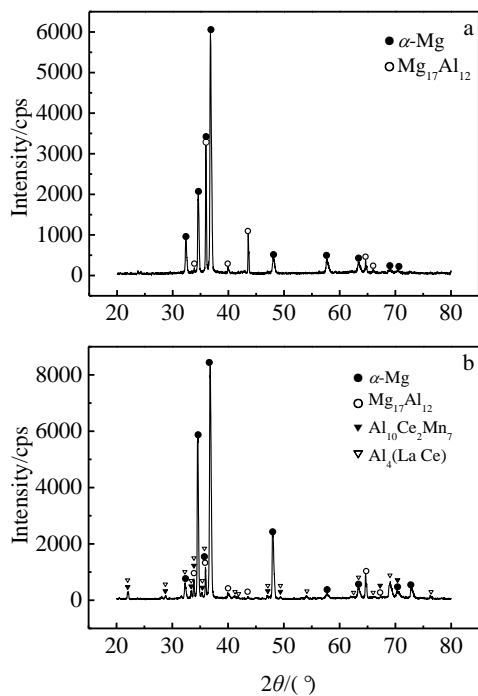


图 3 AZ91 合金与 AZ91+1.0%RE 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AZ91 alloy (a) and AZ91 alloy with

1.0%RE (b)

一部分溶解到腐蚀介质中，另一部分附着在试样的表面。腐蚀产物的生成消耗了合金中的 Mg，造成了镁

合金基体质量的减少。通过测量合金的腐蚀失重可以间接反映出镁合金腐蚀程度。图 4 为不同混合稀土添加量的镁合金在浓度为 3.5% 的融雪剂溶液中腐蚀失重量随干湿循环次数的变化曲线。可见，随着循环次数的增加，合金的腐蚀失重逐渐增大，但是失重曲线变化的幅度不同。未添加稀土的 AZ91 镁合金腐蚀失重明显高于其它加入混合稀土的镁合金的腐蚀失重，而不同稀土添加量镁合金的腐蚀失重差别并不明显，但整体趋势是随着稀土添加量的增加，镁合金失重减小。这表明 La、Ce 混合稀土的加入能够有效的提高 AZ91 镁合金的耐蚀性。

图 5 是 AZ91 镁合金及添加 1.0%RE 合金在融雪剂溶液中经历不同干湿交替循环腐蚀的腐蚀形貌。图 5a 和 5b 分别是经历 1 个循环腐蚀的 AZ91 镁合金与添加 1.0% RE 的镁合金表面腐蚀形貌。可见，此时 AZ91 合金的基体发生了腐蚀，位于晶界上的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 没有明显的腐蚀痕迹（图 5a）。添加 1.0%RE 的镁合金腐蚀同样发生在镁基体上， $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 和新生成的针状及粒状稀土相没有明显的腐蚀迹象（图 5b）。随着干湿交替循环次数增加至 4 次，镁合金表面的腐蚀产物增多，大多数的  $\beta$  相及稀土相均被腐蚀产物所覆盖（图 5c、5d）。对比图 5c 和 5d 发现，添加 1.0%混合稀土的镁合金表面形成的腐蚀产物膜更连续，覆盖面积更大。添加稀土前后镁合金腐蚀产物膜外表面都存在“龟裂”现象。这是因为在干湿交替循环腐蚀过程中，因干燥作用引起应力导致表面膜开裂<sup>[12]</sup>。图 5e 和 5f 分别为 AZ91 及 AZ91+1.0%RE 镁合金经历 20 个干/湿交替循环后截面腐蚀形貌及腐蚀产物膜的元素分布。可见，AZ91 合金表面形成的腐蚀产物膜没有明显的分层现象，Mg、O、Al 元素在腐蚀产物中的分布均匀。对于 AZ91+1.0%RE 镁合金来说，O、Al 的分布与 AZ91

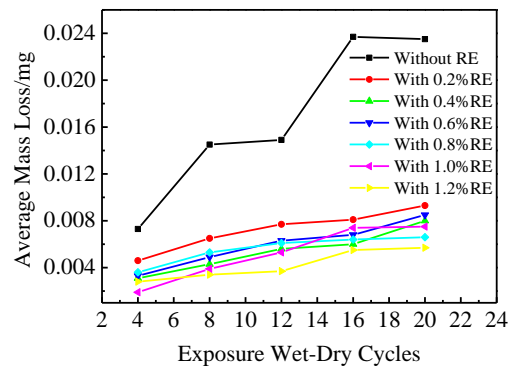


图 4 添加不同含量(La、Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金在融雪剂溶液中经历不同干湿交替循环腐蚀的腐蚀失重曲线

Fig.4 Corrosion mass loss plot of AZ91 without and with rare earth in 3.5% deice solution under wet-dry cycles

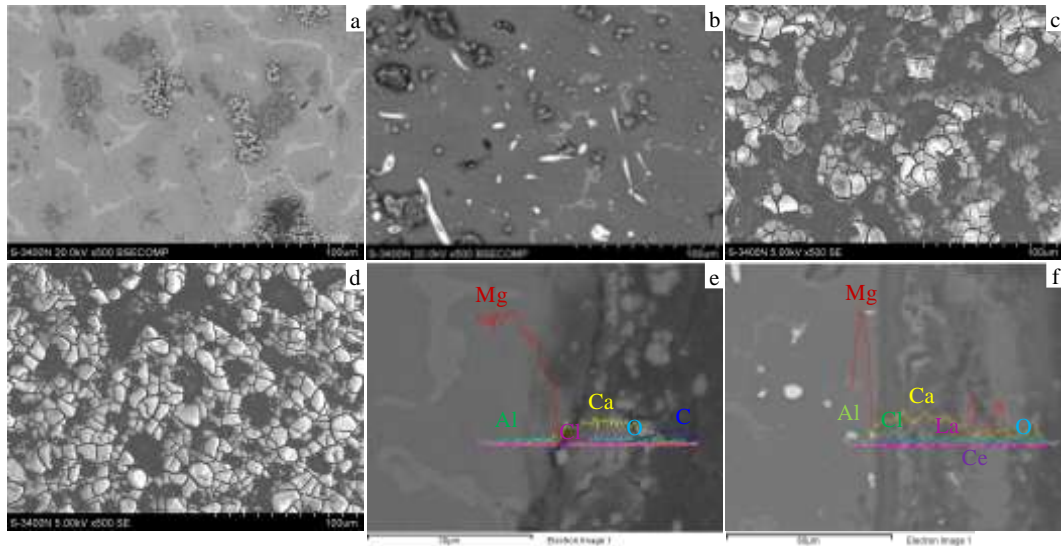


图 5 AZ91 镁合金与添加 1.0% RE 的镁合金经历不同干湿交替循环腐蚀后的腐蚀形貌

Fig.5 SEM corrosion morphologies of AZ91 alloy (a, c, e) and with 1.0%RE (b, d, f): (a, b) a wet-dry cycle; (c, d) 4 wet-dry cycles; (e, f) 20 wet-dry cycles

相似, Mg 在腐蚀产物外层富集, 腐蚀层中还检测到少量的稀土元素。由于融雪剂中含有  $\text{CaCl}_2$ , 因此在 2 种镁合金表面腐蚀产物中均检测到了 Ca 元素。与 AZ91 镁合金相比, 添加 1.0% RE 的镁合金表面膜分层现象较为明显, 腐蚀产物内层相对致密, 外层较为疏松 (如图 5f), 这样的腐蚀产物膜通常具有更好的保护作用。

图 6 为 AZ91 与添加 1.0%RE 的镁合金在经历 20 个干湿交替循环腐蚀后, 去除试样表面的腐蚀产物后的腐蚀形貌。由图 6a 可见, 未添加混合稀土的 AZ91 镁合金腐蚀严重, 有很深的腐蚀坑, 而且腐蚀的面积大。而添加 1.0%混合稀土的镁合金表面腐蚀相对较轻, 腐蚀形貌以数量众多的局部腐蚀坑为特征。

图 7 为 AZ91 及添加 1.0%La、Ce 混合稀土镁合金的扫描电镜 EDS 元素面扫描图。可见, AZ91 合金中的 Al 元素主要分布在位于晶界的  $\beta$  相中 (图 7b), 而加入 La、Ce 混合稀土以后, 铝元素在晶界上的分布减少, 逐渐向晶内迁移, Al 元素在镁合金表面的分布变得相对均匀 (图 6d)。这样铝元素在干/湿交替循环腐蚀过程中参与形成的表面膜将更加均匀 (如图 5f)。

由图 7e、7f 可见, La 元素和 Ce 元素除了在局部区域富集 (对应为  $\gamma$  相) 外, 还会均匀分布在晶粒内部。表明 RE 元素除了参与形成  $\gamma$  相以外, 还有一部分固溶在基体中。发生腐蚀时, RE 元素将参与到腐蚀产物的形成, 而 RE 元素参与形成的腐蚀产物通常被认为具有更好的保护性<sup>[8,13]</sup>。稀土添加增强表面膜的保护性可以借用金属氧化过程中的 PBR (Pilling-Bedworth Ratio)

值 (即金属元素与其生成氧化物的体积比) 加以解释。Mg 生成  $\text{MgO}$  的 PBR 值仅为 0.81, 小于 1。因此 Mg 发生氧化生成  $\text{MgO}$  或在含水介质中进一步反应生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 形成表面膜的过程会发生体积收缩, 故形成的表面膜疏松且不连续 (图 6c)。而 Al、La、Ce 生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  的 PBR 值均大于 1<sup>[14]</sup>, 因此 La、

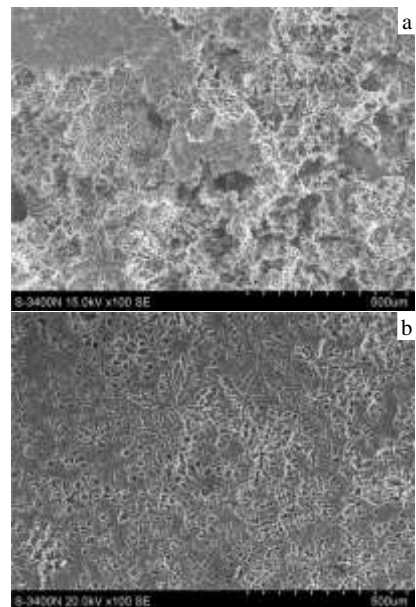


图 6 经历 20 个干湿交替循环腐蚀后 AZ91 镁合金与添加 1.0% 混合稀土镁合金去除腐蚀产物后的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of magnesium alloys with or without RE after 20 wet-dry cycles (remove corrosion products): (a) AZ91 alloy and (b) AZ91 with 1.0%RE

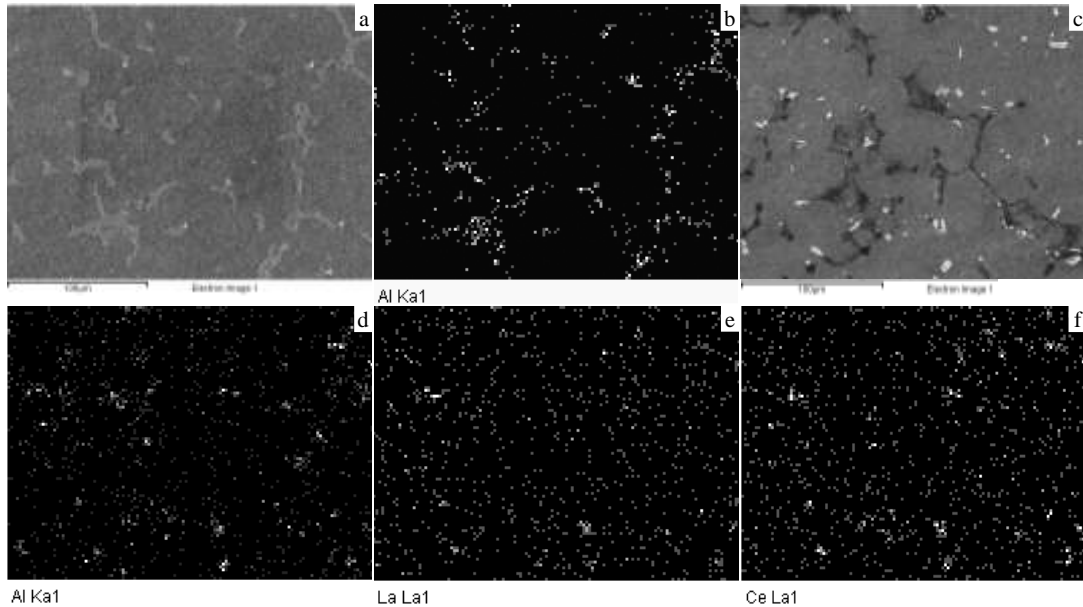


图 7 添加稀土前后镁合金中主要元素的 EDS 面扫描结果

Fig.7 EDS element mapping scanning of magnesium alloy without and with RE addition: (a) second electron image of AZ91 alloy, (b) Al mapping scanning, (c) second electron image of AZ91 alloy with 1.0% RE, (d) Al, (e) La, and (f) Ce mapping scanning

Ce 混合稀土加入后生成的腐蚀产物膜体积增大，镁合金表面容易形成致密性更高的腐蚀产物膜。

图 8 为不同混合稀土添加量的镁合金在浓度为 3.5% 的融雪剂溶液中浸泡 15 min 后的极化曲线。可见，La、Ce 混合稀土添加会引起 AZ91 镁合金的电位负移。由表 1 极化曲线的拟合结果可知，AZ91 镁合金的自腐蚀电位约为 -1.54 V，添加 La、Ce 混合稀土后镁合金的自腐蚀电位约为 -1.58/-1.59 V，电位负移 40~50 mV，电位负移程度不及文献[15]所报道的 150 mV。La、Ce 混合稀土添加明显降低了镁合金的腐蚀电流密度，依据腐蚀电化学理论<sup>[16]</sup>，电流密度与腐蚀反应速率成正比，所以可以通过腐蚀电流密度来比较腐蚀反应快慢，腐蚀电流密度越小则腐蚀速率越慢。对比表 1 中的  $I_{corr}$  发现稀土添加使得 AZ91 镁合金的腐蚀电流密度降低了 1 个数量级。表明 La、Ce 混合稀土添加可以减缓镁合金的腐蚀速率。由图 8 可知添加稀土前后极化曲线的阳极分支的形态没有发生明显的变化，极化电流密度随着扫描电势正移不断增大，均呈现活化溶解。有研究<sup>[17]</sup>表明稀土 Y 添加起到了增加 AZ91 镁合金表面钝化能力的作用，但 La、Ce 混合稀土添加没有明显影响 AZ91 镁合金表面钝化行为。这种差异可能与稀土在 AZ91 镁合金中的存在形式有关，La、Ce 混合稀土在镁合金中的固溶度不及 Y 在其中的固溶度高，因而 La 或 Ce 更容易以第二相的形式析出，如前分析，La、Ce 混合稀土添加至 AZ91 镁

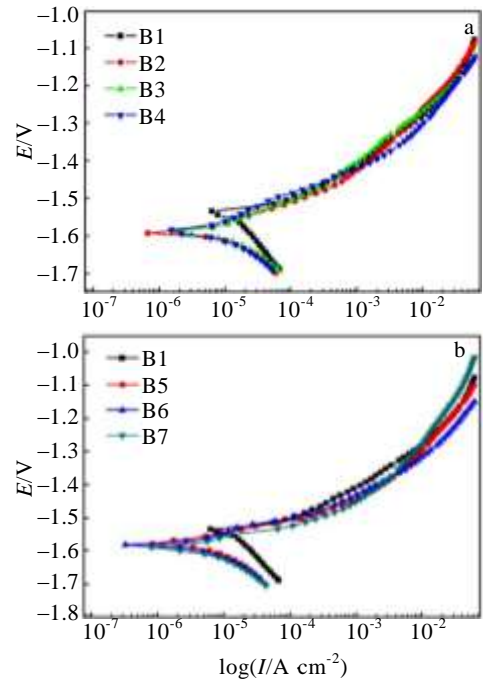


图 8 添加不同含量(La、Ce)混合稀土的 AZ91 镁合金在浓度为 3.5% 的融雪剂溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of AZ91 without and with rare earth in 3.5% snowmelt agent: (a) B1, B2, B3, B4 and (b) B1, B5, B6, B7 (B1-AZ91 alloy; B2-with 0.2% RE; B3-with 0.4% RE; B4-with 0.6% RE; B5- with 0.8% RE; B6- with 1.0% RE; B7- with 1.2% RE)

表 1 不同混合稀土添加量的 AZ91 镁合金极化曲线的拟合结果

Table 1 Fitting results of polarization curves of AZ91 alloys without and with rare earth in 3.5% snowmelt agent

Alloy	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$
B1	-1.535	60.85
B2	-1.593	5.65
B3	-1.587	5.83
B4	-1.584	4.38
B5	-1.579	2.57
B6	-1.582	1.16
B7	-1.589	8.89

合金会形成  $Al_4(La,Ce)$  以及  $Al_{10}Ce_2Mn_7$  等相。稀土在镁合金不同的存在形式不仅影响其极化行为，还会引起表面微区的活性点数量的改变。

图 9 为采用扫描电化学显微镜(SECM)测得 AZ91 镁合金和添加 1.0%RE 镁合金表面微区的电流分布图。该图记录了作为 X-Y 坐标位置函数的探针电流  $i$ ，对于电极表面上分布不同电化学活性的区域，探针电流  $i$  可以表征不同的化学活性分布<sup>[18]</sup>。图中不同颜色代表大小不同的电流分布，颜色差异点越多，活性点越多。对比图 9a 与图 9b 发现，AZ91 镁合金表面的活性点更多，添加 La、Ce 混合稀土后表面活性点数量有所减少。

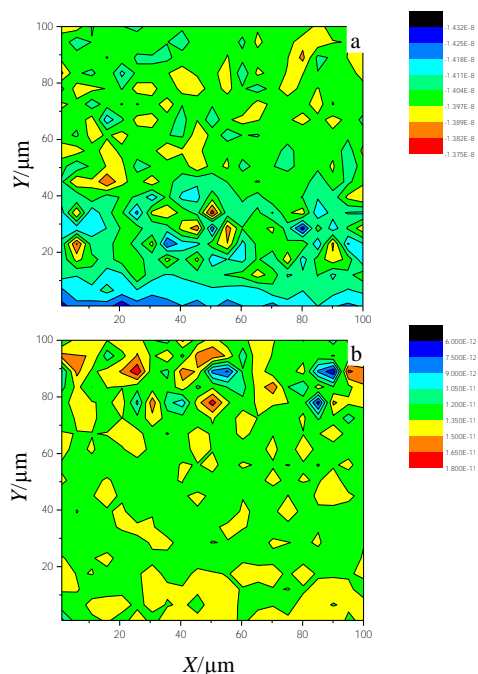


图 9 添加稀土前后 AZ91 镁合金表面微区的 SECM 电流分布图

Fig.9 Current distribution of AZ91 alloy (a) and AZ91 alloy with 10% RE (b) using SECM

### 2.3 讨论

目前得到普遍认可的 AZ91 镁合金的腐蚀理论认为<sup>[19-21]</sup>,  $\alpha$ -Mg 的电极电位低于  $\beta$  相的电极电位, 在腐蚀过程中  $\alpha$ -Mg 作为阳极发生电化学腐蚀, 其中  $\beta$  相作为阴极促进  $\alpha$ -Mg 的腐蚀。La、Ce 混合稀土的添加改变了  $\beta$  相的形态、数量及分布, 使原本粗大的  $\beta$  相发生碎化, 由沿晶界呈网状分布变为以弥散分布为主。加之 Al 元素会参与形成  $Al_4(La,Ce)$  及  $Al_{10}Ce_2Mn_7$  等新相, 这些相的形成需要消耗一部分 Al 元素, 使得作为阴极的  $\beta$  相的体积分数减少。根据原电池腐蚀发生的热力学判据<sup>[22]</sup>, 可以用吉布斯自由能判断腐蚀发生的难易程度。在等温等压下体系吉布斯自由能的减少 ( $\Delta G_{T,P}$ ) 等于它在可逆过程中所做的最大非体积功, 而腐蚀微电池通常在等温、等压下工作, 所做的最大非体积功即为电功, 电功则等于电位差与电量的乘积。合金中由不同相之间构成的腐蚀微电池的电位差即为两相之间的相对电势差  $E$ , 而电池反应中通过的电量等于电池反应的电荷数  $n$  与法拉第常数  $F$  的乘积。即存在如下关系式  $\Delta G_{T,P} = -nFE$ 。由于 La、Ce 混合稀土添加至 AZ91 镁合金中导致  $\beta$  相体积分数的降低,  $\beta$  相与基体间构成的腐蚀微电池数量随之降低。因此, 镁合金表面微电池反应的电荷数减少, 最终使得体系  $\Delta G_{T,P}$  正移, 从而发生微电池腐蚀的难度增加。

### 3 结论

- 1) 不同含量的 La、Ce 混合稀土添加可以提高 AZ91 镁合金在干湿交替循环腐蚀过程中的耐蚀性。耐蚀性的改变与稀土对镁合金组织结构、元素分布的影响相关。
- 2) 添加 La、Ce 混合稀土后, AZ91 镁合金中  $\beta$  相数量明显减少, 并生成了针状和粒状 2 种新相。针状稀土相为含有 La、Ce 2 种稀土元素的  $Al_4(La,Ce)$ , 而粒状稀土相中只含有 Ce 元素的  $Al_{10}Ce_2Mn_7$ , 这样的组织改变有助于减少合金表面的活性点数量, 降低合金的微电池腐蚀倾向。
- 3) 稀土添加致使 Al 元素由晶界向晶内迁移, Al 元素分布更加均匀。这样有助于增加 AZ91 镁合金表面腐蚀产物膜的致密度, 从而提高了镁合金的耐蚀性。

#### 参考文献 References

[1] Song Guangling(宋光铃). *Corrosion and Protection for Magnesium Alloys*(镁合金腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 10

[2] Meng Shukun(孟树昆). *Progress in Magnesium Industry of China*(中国镁工业进展)[M]. Beijing: Metallurgical Industry

- Press, 2012: 206
- [3] Cao L, Chen R S, Han E H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 472: 234
- [4] Zhang Daidong(张代东), Zhang Hu(张虎), Yu Xuehua(于学花) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2011, 36(12): 49
- [5] Huang Y D, Gan W M, Kainer K et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2014(2): 1
- [6] Wu Guohua(吴国华), Fan Yu(樊昱), Zhai Chunquan(翟春泉) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(10): 1247
- [7] Liu W J, Cao F H, Chang L R et al. *Corrosion Science*[J], 2009, 51: 1334
- [8] Liu W J, Cao F H, Jia B L et al. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 639
- [9] Li Gaolin(李高林), Wen Jiuba(文九巴), He Junguang(贺俊光) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(金属热处理学报)[J], 2012, 33(3): 52
- [10] Zhang Yanlong(张燕龙), Yang We (杨伟), Zhou Zhenzhen (周珍珍) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2014, 34(5): 542
- [11] Wang Y, Xia M, Fan Z et al. *Intermetallics*[J], 2010, 18: 1683
- [12] Zhou Wanqiu, Shan Dayong, Han Enhou et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18: s334
- [13] Liu M, Schmutz P, Uggowitzer P J et al. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 3687
- [14] Tang Dingxiang(唐定骧). *Rare Earth Materials*(稀土金属材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011:
- [15] Zhong Liying(钟丽应), Liu Wenjuan(刘文娟), Cao Fahe(曹发和) et al. *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2009, 21(2): 93
- [16] Zhang Jianqing(张鉴清) et al. *Electrochemical Measurement Technology*(电化学测试技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 79
- [17] Luo T J, Yang Y S, Li Y J. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 6433
- [18] Jia Zheng(贾铮), Dai Changsong(戴长松), Chen Ling(陈玲) et al. *Electrochemical Measurements*(电化学测量方法)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 213
- [19] Lunder O, Lein J E, Aune T et al. *Corrosion*[J], 1989, 45: 741
- [20] Song G L, Atrons A, Dargusch M. *Corrosion Science*[J], 1999, 41: 249
- [21] Song G L, Bowles A L, StJohn D H. *Materials Science Engineering A*[J], 2004, 366: 74
- [22] Liang Chenghao(梁成浩). *Introduction of Corrosion Science of Metal*(金属腐蚀学导论)[M]. Beijing: China Machine Press, 1999: 35

## Effect of Misch Metal on the Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloys under Wet-Dry Cycles

Zhou Weiguang<sup>1</sup>, Jia Ruiling<sup>1</sup>, Zhang Guilong<sup>1</sup>, Guo Feng<sup>1</sup>, Zhang Wei<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The microstructure and element distribution of AZ91 alloy were changed by adding the mischmetal of lanthanum and cerium (La, Ce). La or Ce element can be found in various phases of AZ91 alloy with mischmetal addition. Part of them can be dissolved in the  $\alpha$ -Mg solid solution, while the others formed different intermetallic compounds with chemical composition  $Al_4(La,Ce)$  or  $Al_{10}Ce_2Mn_7$ .  $Al_4(La,Ce)$  is in acicular shape and  $Al_{10}Ce_2Mn_7$  is in granular shape. The fraction of  $\beta$  phase in AZ91 alloy decreased obviously with the addition of mischmetal, and the distribution of Al element transferred from the grain boundaries to grain internal area. The results of the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloys with addition of mischmetal in snow-melt agent solution under wet-dry cycles show that a shift of the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) towards more negative values is observed for all the alloys with mischmetal addition, but their corrosion current densities ( $I_{corr}$ ) are much lower than that of the AZ91 alloy. The scanning electrochemical microscopy (SECM) test results reveal that the addition of mischmetal could reduce the number of electrochemical active points on the surface. In addition, the compactness of corrosion product film of magnesium alloy is increased with addition of mischmetal.

**Key words:** magnesium alloys; misch metal; corrosion; wet-dry cycles