

# 稀土元素添加对铁基非晶复合材料腐蚀行为的影响

赵燕春<sup>1</sup>, 李 暑<sup>1</sup>, 李春玲<sup>2</sup>, 李文生<sup>1</sup>, 寇生中<sup>1</sup>, 毛雪晶<sup>1</sup>, 阎峰云<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 采用工业级原料经包覆剂 (CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 处理制备了 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 和添加稀土元素 Ce、Dy 及 Ce+Dy 的非晶复合材料棒状试样, 用 XRD 和 TEM 研究不同稀土元素对复合材料微观组织的影响, 用电化学工作站三电极体系分析试样在 1 mol/L 的 HCl 及 1 mol/L 的 NaOH 中的腐蚀行为。结果表明: 合金在添加稀土元素后的组织仍为非晶复合材料, 晶体相为过冷奥氏体相 CFe<sub>15.1</sub> 和铁素体相 Fe-Cr。加入质量分数 1%Ce 的试样在 HCl 及 NaOH 中的耐蚀性均为最佳, 在 HCl 中自腐蚀电位为 -0.162 05 V, 自腐蚀电流密度为 7.6999×10<sup>-8</sup> A·cm<sup>-2</sup>, 极化阻值达到 9.5774×10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>; 在 NaOH 中自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -0.1839 V, 1.7453×10<sup>-8</sup> A·cm<sup>-2</sup>, 极化阻值为 7.1574×10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>。耐蚀性远优于 AISI304, 是潜力巨大的耐蚀材料。

**关键词:** 非晶合金; 稀土元素; 微观组织; 耐蚀性

**中图分类号:** TG139.78

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)07-2592-07

非晶合金由于具有短程有序、长程无序的结构特征而拥有超高强度、高弹性模量、优异的耐蚀性能和磁学性能等优良性能<sup>[1-2]</sup>。1995年, 首次制备出 Fe-(Al, Ga)-M (M 为类金属元素) 非晶合金体系<sup>[3]</sup>, 在降低合金成本的同时还具有优异的力学性能及耐蚀性, 铁基磁性块体非晶合金备受关注<sup>[4-6]</sup>。铁基块体非晶合金的非晶形成能力较差, 目前大部分铁基块体非晶合金都是采用高纯原料, 在高真空急速冷却条件下制备。高制备成本和低非晶形成能力限制了铁基块体非晶合金实现工业化生产。众多科研工作者基于低真空条件下利用铸铁合金制备铁基块体非晶合金, 并且获得了一定的进展<sup>[7-9]</sup>。但由于工业级原料中 O、P 和 S 等杂质的存在, 很难获得具有良好非晶形成能力且性能优异的非晶合金。20 世纪 80 年代, 由 Turnbull 和 Kui 将 Fluxing 技术应用于非晶合金的制备, 对解决工业级原料制备非晶合金有巨大推动作用<sup>[10]</sup>。稀土元素被称作“工业维生素”, 在非晶合金及其复合材料中作为微量元素掺杂时, 会产生微合金化效应, 对材料的腐蚀行为产生影响<sup>[11]</sup>。李正坤等<sup>[12]</sup>在 Zr<sub>51</sub>Cu<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub>Al<sub>9</sub> 非晶合金中添加 0.5at% 的 Gd、Ce、La 及 Y。添加 Y 元素的非晶合金中 Y 与 O 的强相互作用, 有净化熔体的效果, 非晶形成能力提高, 准静态压缩试验表明其抗压断裂强度波动性有明显降低。说明在非晶

形成能力和力学性能方面有明显改善。Inoue<sup>[2]</sup>及 Ponambalam 等<sup>[13]</sup>均发现稀土元素能够明显改善铁基非晶的玻璃形成能力, 同时将对块体非晶合金的热稳定性、力学性能及功能特性产生重大的影响。林启权等<sup>[14]</sup>制备了成分为 (Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>)<sub>100-x</sub>Ce<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3, 4) 的合金, 研究了添加稀土 Ce 对耐蚀性的影响。XRD 图谱表明, 所有合金均为单一非晶组织。在 3% 的 NaCl 溶液中进行腐蚀试验, 未添加 Ce 的试样无钝化现象, 超过腐蚀电位后马上进入活性溶解, 腐蚀电流陡增。而添加 1%Ce 的试样耐蚀性最佳, 腐蚀电位为 -0.294 V。添加适量的稀土元素 Ce 对合金具有净化作用并且促进钝化膜的形成, 极大地提升非晶合金的耐蚀性。熊斌等<sup>[11]</sup>研究了在 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 Fe<sub>68.4-x</sub>Co<sub>7.6</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub>C<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3) 的腐蚀行为, 未添加 Cr 元素的 Fe<sub>68.4</sub>Co<sub>7.6</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 非晶合金电化学腐蚀时合金表面迅速溶解, 进入阳极极化阶段。添加 Cr 元素的所有合金均存在较宽的钝化区间, 在腐蚀表层形成含 Cr 的钝化膜, 富含 Cr 元素的钝化膜阻止铁基非晶合金在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进一步腐蚀, 提高了铁基非晶合金的耐蚀性。

本实验选用价格低廉的工业级原料经包覆剂处理制备 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 铁基非晶复合材料, 分别添加质量分数 1% 的 Ce、Dy 以及 Ce+Dy 的等质量比混合稀

收稿日期: 2020-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51661017, 52061027); 甘肃省杰出青年基金 (17JR5RA108); 兰州理工大学红柳优秀青年基金 (2018)

作者简介: 赵燕春, 女, 1984 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn

土, 并选用耐蚀性能良好的 AISI304 作为对比材料, 在 1 mol/L HCl 溶液及 1 mol/L NaOH 溶液中进行电化学腐蚀, 研究稀土元素对合金腐蚀行为的影响以及在不同溶液中非晶复合材料的耐蚀性。

## 1 实验

本实验选用 Q235 钢、Fe-Cr 合金, 纯度均大于 99.9% 的 Mn、Si、C 作为原料, 制备铁基非晶复合材料。包覆剂原料为纯度 98.0% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 CaO 以及纯度 99.0% 的  $\text{SiO}_2$ , 混合均匀压成片状, 制备成  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元包覆剂。熔炼过程中分 2 次添加, 每次 5 g。稀土元素分别为纯度 99.9% 的 Ce、Dy 元素。母合金锭质量为 60 g, 分别添加质量分数为 1% 的 Ce、Dy 及 Ce+Dy(1:1)。采用磁悬浮感应炉熔炼和负压铜模吸铸法制备直径 2 mm 的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 以及添加稀土的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0RE 非晶复合材料棒状试样。采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶  $K\alpha$  辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描角度  $30 \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $6^\circ/\text{min}$ ) 表征试样的相成分; 采用加速电压为 200 kV 的 JEM-2010 型透射电镜表征试样的微观结构; 选用上海华辰 CHI760E 型三电极电化学工作站测量试样的电化学性能(工作电极为非晶复合材料, 参比电极选用  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$  电极, 辅助电极为 Pt 电极)。实验溶液分别为 1 mol/L HCl, 1 mol/L NaOH, 试样在腐蚀液中浸泡 30 min, 待开路电位稳定后, 测量其极化曲线和交流阻抗, 使用扫描电镜(SEM)观察试样腐蚀形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加稀土元素 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 合金的组织结构

图 1 为 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 的 TEM 像和 SAED 花样。基体相的电子衍射为弥散的非晶晕环, 并可明显观察到衬度不同的 2 种晶体析出相。由 SAED 花样可知, 衬度较深的晶体相为 fcc 结构的奥氏体相, 衬度较浅的晶体相为 bcc 结构的铁素体相。图 2 为非晶复合材料铸态试样的 XRD 图谱(添加稀土的试样在文中均以 Ce, Dy, Ce+Dy 简称)。从图中可以看出, 2 种尖锐的晶体峰叠加在较宽的非晶漫散射峰上, 经 Jade 标定, 晶体相分别为 Fe-Cr 铁素体相和  $\text{CFe}_{15.1}$  奥氏体相。加入稀土元素后, 奥氏体相的衍射强度降低, 表明稀土元素对形成奥氏体相有抑制作用。合金中晶体相的含量发生变化, 合金的耐蚀性能也受到影 响。非晶组织无晶界和其它晶体缺陷, 耐腐蚀性能优异, 腐蚀通常优先发生在晶体的缺陷位<sup>[15]</sup>。

### 2.2 试样在 1 mol/L 的 HCl 中的腐蚀行为

图 3 是试样在 1mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲

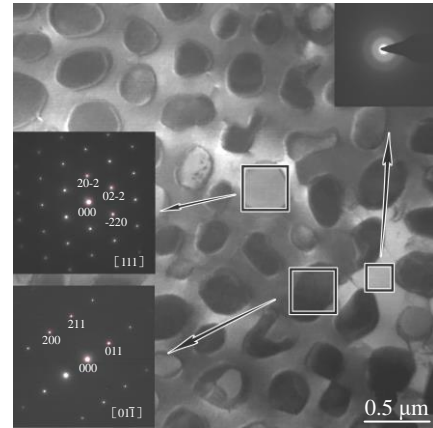


图 1 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 合金的 TEM 像和 SAED 花样  
Fig.1 TEM image and SAED patterns of Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C alloy

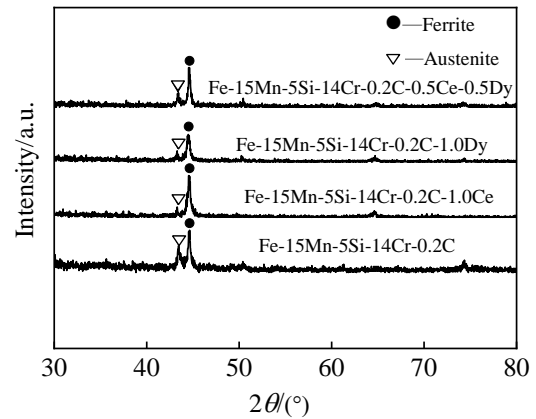


图 2 铸态试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast samples

线。其中, 1 为 AISI304, 2 为 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C, 3、4、5 分别为加入稀土元素 Dy、Ce+Dy、Ce 的极化曲线。加入稀土元素 Ce 后试样的自腐蚀电位变化至  $-0.16205\text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $7.6999 \times 10^{-8}\text{ A cm}^{-2}$ , 极化阻值为  $9.5774 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与 AISI304 比较, 非晶复合材料的极化曲线呈现较低的自腐蚀电位和电流密度。在阳极极化阶段, 试样钝化区间范围很宽, 在电位增大到 1.0 V 时电流密度没有出现明显的上升, 说明耐蚀性能明显优于 AISI304。

图 4a、4b 分别为 AISI304 及非晶复合材料在 1 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图。容抗弧均为单一的半圆弧, 圆弧半径大小依次为:  $\text{Ce} > \text{Ce+Dy} > \text{Dy} > \text{Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C} > \text{AISI304}$ 。容抗弧的大小反映耐腐蚀性能, 容抗弧半径越大, 则耐腐蚀性能越好, 腐蚀动力学速率越

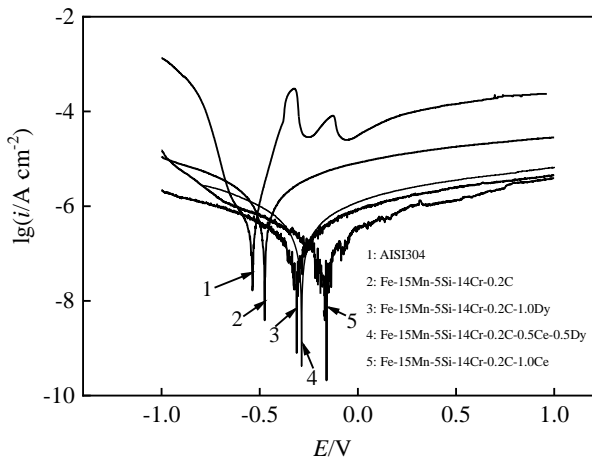


图 3 试样在 1 mol/L HCL 溶液中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of the samples in 1 mol/L HCL solution

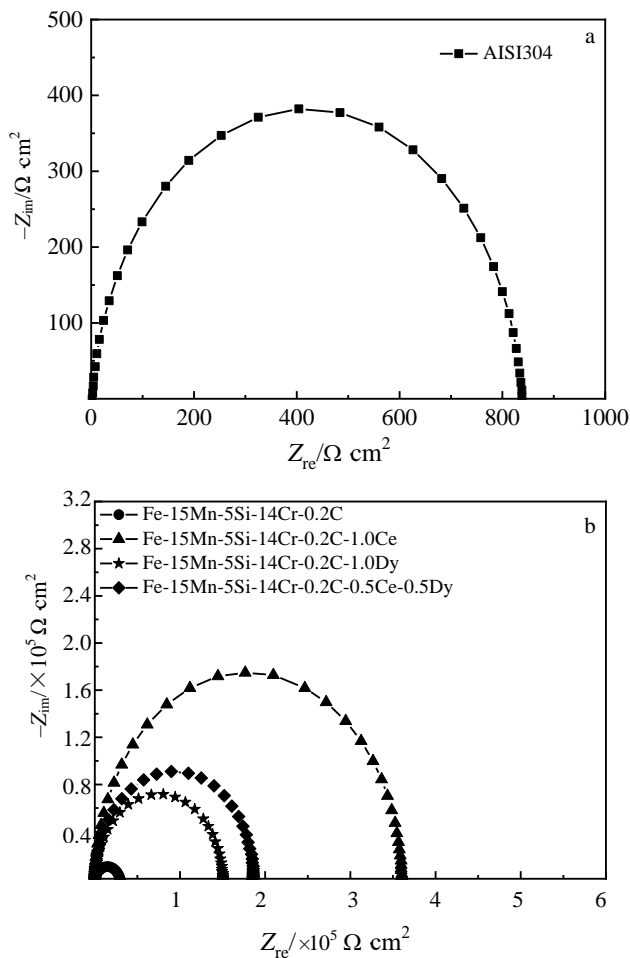
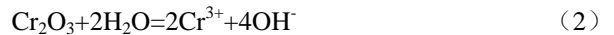


图 4 AISI304 和非晶复合材料在 1 mol/L HCL 溶液的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist diagrams of AISI304 (a) and amorphous composite materials (b) in 1 mol/L HCL solution

低。极化曲线与交流阻抗结果一致，均说明了在 1 mol/L HCl 溶液中，试样耐腐蚀的优异性为  $Ce > Ce+Dy > Dy > Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C > AISI304$ 。

图 5 是试样在 1mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌。图 5a 为 AISI304 经过腐蚀的形貌；5b 为经过碱度为 4 的包覆剂处理的非晶复合材料腐蚀形貌，图 5c、5d、5e 分别为添加稀土元素 Dy、Ce+Dy、Ce 的腐蚀形貌。由图 5a 可以看出，AISI304 在盐酸溶液中电化学腐蚀后产生了较大的孔洞，且孔洞数量较多，表层钝化膜遭破坏较为严重。图 5b 中合金表面出现了较为明显的点蚀坑洞，说明钝化膜部分破裂，与电化学腐蚀曲线的规律相符。图 5c 中添加 Dy 腐蚀后产生絮状的腐蚀产物，表面出现了轻微的钝化层破裂，而图 5d 中 2 种稀土元素混合添加后的合金表面呈现细微的腐蚀痕迹，且无明显的点蚀坑。图 5e 中添加 Ce 的合金试样表面稀土化合物形成了密集的钝化膜，且未出现明显的腐蚀坑洞，合金表面均未出现明显的点蚀坑，且产生了明显的腐蚀产物，提高了合金基体的耐腐蚀性能。在腐蚀时，试样表层钝化膜处于不断的破裂和修复状态，其中 Cr 电极电位较高，属于 n 型半导体。氧化膜生成与溶解的反应方程式为：



当生成-溶解速率相等时，则反应达到平衡，可形成稳定的氧化膜，从而阻止了 Fe 的阳极溶解反应。

添加稀土元素的试样，在 HCl 中腐蚀后表面均出现细微的腐蚀痕迹。由于稀土元素的微合金化以及由此导致的溶质再分配，使得稀土元素在合金表层富集，从而形成了相对致密的钝化膜，从而减缓了合金的腐蚀速度，耐腐蚀性能明显优化。合金组分中溶质原子的半径差越大，畸变能差值越大，则稀土元素在晶界及附近区域的溶解度也就越大，使得合金体系能量降低，合金的耐腐蚀性能得以提升<sup>[16]</sup>。

表 1 为合金试样的原子尺寸及相关热力学参数。表 1 中， $\bar{r}$  为合金中所有元素的加权平均原子半径， $\delta$  为所有元素的原子尺寸的均方差。稀土元素 Ce、Dy 的原子半径分别为 0.182, 0.177 nm，二者均大于合金中其他元素原子半径。半径不同的异类原子组成合金时，会在合金内部产生弹性应变能或畸变能，添加稀土元素的合金原子尺寸差明显增加，合金中原子尺寸差相差较大时引起晶格畸变，晶格畸变使内能增加<sup>[17]</sup>。当温度不变时，由于原子热振动的原因，原子间距会发生改变，所以当合金溶液凝固时，添加稀土原子的合金中，稀土元素将会使铁原子等产生弹性变形，从而使合金内能增加。为了趋于稳定，合金微观体系能量降低，稀土元素原子将会被挤至晶界处而造成稀土原子在晶界处的富集，

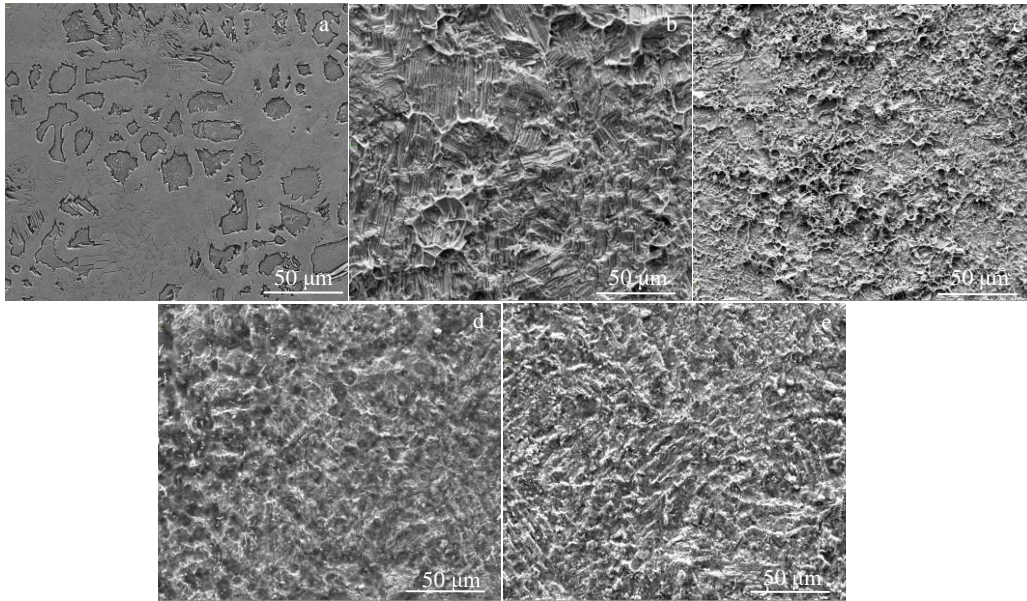


图 5 试样在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphologies of the samples in 1 mol/L HCL solution: (a) AISI304, (b) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C, (c) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Dy, (d) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-0.5Ce-0.5Dy, and (e) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce

表 1 合金加权平均原子半径、原子尺寸均方差、混合熵及混合焓

Table 1 Weighted average atomic radius, mean square difference of atomic size, mixing entropy and mixing enthalpy of alloys

Alloy	$\bar{r}$ /nm	$\delta$ /%	$\Delta S_{mix}/J K^{-1} mol^{-1}$	$\Delta H_{mix}/kJ mol^{-1}$
Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C	0.128 01	3.65	9.272 1	-12.245 9
Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce	0.128 42	4.47	9.846 7	-12.251 1
Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Dy	0.128 35	4.23	9.766 6	-12.257 1
Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-0.5Ce-0.5Dy	0.128 37	4.33	9.789 8	-12.253 8

形成晶界偏析<sup>[18]</sup>。

不同的稀土元素原子尺寸不同，因此合金的界面偏析效果存在差异，造成不同稀土形成的非晶合金的耐蚀性能产生差异<sup>[19-21]</sup>。稀土元素的掺杂造成了合金混合熵  $\Delta S_{mix}$  均增大，使得合金体系混乱度增加，这有利于原子无序堆垛程度的增加，而混合焓  $\Delta H_{mix}$  的减小，使得合金非晶化驱动力进一步增大。并且不同稀土元素使得合金的混乱程度增大，合金体系能量自由能降低，更进一步增强了合金的耐腐蚀性能。实验所采用的 3 种稀土元素所形成的非晶复合材料的试样中，Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce 合金原子半径大于其他 2 种，合金体系的  $\Delta S_{mix}$  最大，故其合金体系能量最低，结合试样的极化曲线及容抗弧半径的实验结果，说明该合金在 1 mol/L HCl 溶液中耐蚀性能最优。

### 2.3 试样在 1 mol/L 的 NaOH 中的腐蚀行为

图 6 为试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的动电位极化曲线。其中，1 为 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C，3 为 AISI304，2、

4、5 分别为加入稀土元素 Dy、Ce+Dy、Ce 的极化曲线。加入稀土元素的合金试样与 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 相

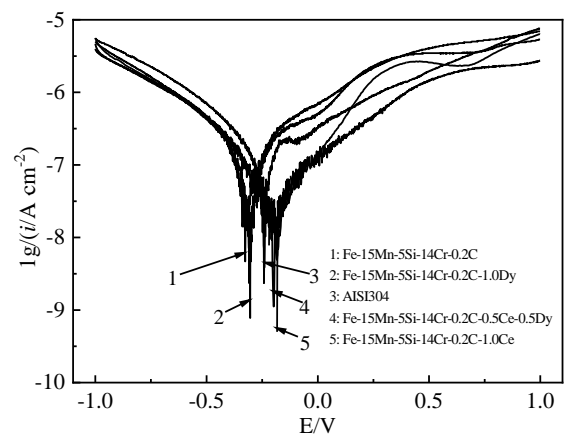


图 6 试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of the samples in 1 mol/L NaOH solution



比, 电流密度出现了明显的降低, 腐蚀电位则呈现出了升高的趋势, 说明添加稀土元素提升了合金在 NaOH 中的耐蚀性。Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce 试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 $-0.1839\text{ V}$ ,  $1.7453 \times 10^{-8}\text{ A cm}^{-2}$ , 极化阻值为  $7.1574 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 其耐碱腐蚀的性能最优。

图 7 为试样在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀的 Nyquist 图。合金试样的交流阻抗拟合结果均为单一的容抗弧,

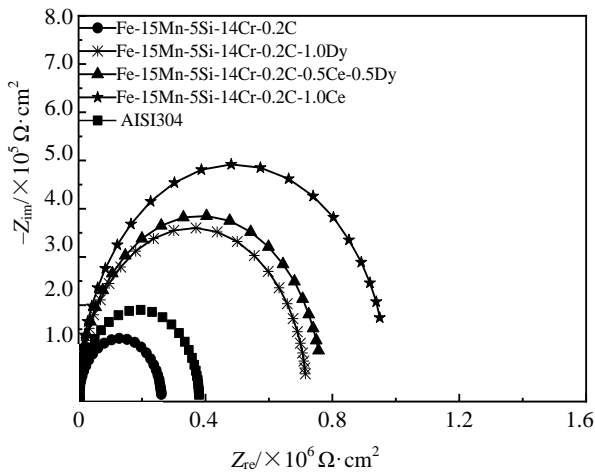


图 7 试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist diagram of the samples in 1 mol/L NaOH solution

添加稀土元素的试样其容抗值相比于 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 试样明显升高, 其中添加稀土元素的 3 种合金容抗弧半径均大于 AISI304, 说明稀土元素对改善非晶复合材料在 NaOH 溶液中的耐蚀性能有明显的作。加入单一稀土元素 Ce 的合金容抗半圆弧半径最大, 与极化曲线所得结果相一致, 结果显示, Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce 试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性能最优。

图 8 为试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀形貌。图 8a 为 AISI304 的腐蚀形貌, 表层出现了明显的腐蚀坑洞, 其钝化膜遭到部分的破坏, 且出现了点蚀坑洞扩大相互连接的情况。图 8b 的表面腐蚀坑洞明显, 耐蚀性较 AISI304 差, 因此表面腐蚀更加严重。图 8c 中出现少量且细小的腐蚀坑洞, 表面较完整, 图 8d 和图 8e 的表层均基本平整, 未出现明显的点蚀孔洞, 耐蚀性优异。结合极化曲线与 Nyquist 图可知, Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce 在 NaOH 溶液中耐蚀性最佳, 添加稀土元素可提升合金耐蚀性能。

稀土元素的添加使得铁基非晶合金形成了非等径的异类原子的合金, 稀土原子会使合金原子间距产生改变, 合金原子产生弹性变形, 合金微观体系能量降低。合金混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}$  增大, 导致合金体系混乱程度增大, 使合金内部原子无序堆垛程度增加。而混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  的减小, 使得非晶化驱动力增大, 从而增进了合金的非晶形成能

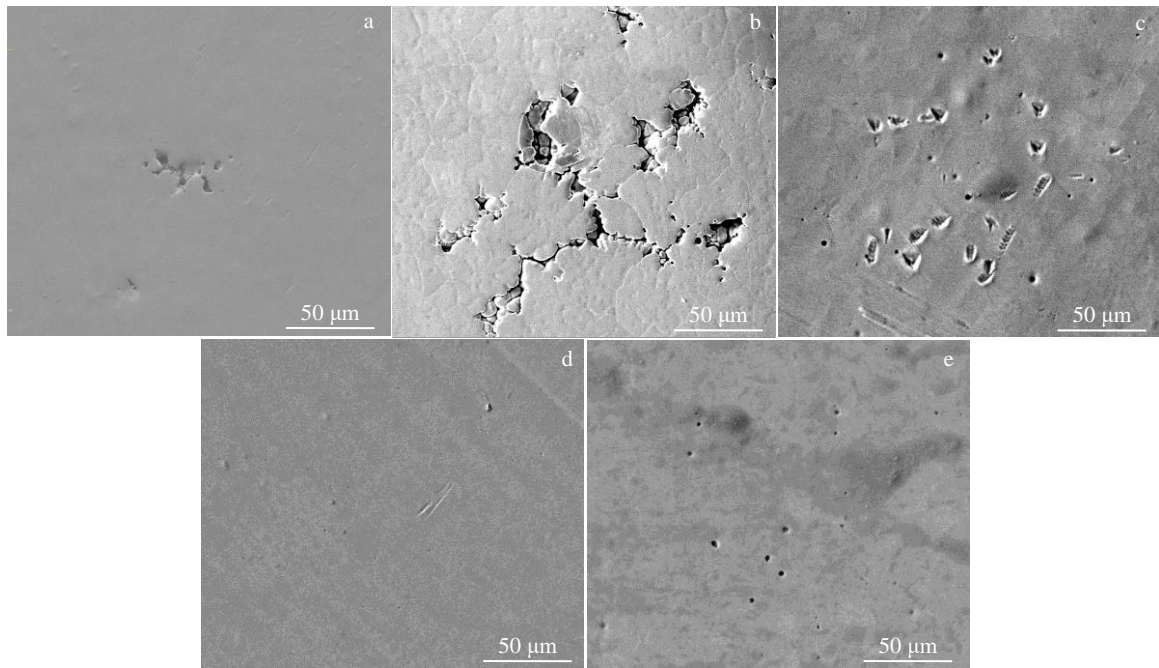


图 8 试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphologies of the samples in 1 mol/L NaOH solution: (a) AISI304, (b) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C, (c) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Dy, (d) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-0.5Ce-0.5Dy, and (e) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce

力和合金体系的微观能量的降低, 更进一步增强了合金的耐腐蚀性能。稀土元素 Ce 添加形成的合金  $\bar{r}$  及  $\delta$  较大, 微观自由能低, 在 3 种稀土元素掺杂的合金中其耐腐蚀性能最好。

在电化学腐蚀过程中, 溶液酸碱性主要会对合金钝化膜的组成与钝化膜的厚度产生影响, 从而影响合金腐蚀速率<sup>[22]</sup>。由于酸溶液中富含氢离子, 氢离子会在阴极表面富集, 使试样外层水合层铁原子含有量较高, 而内层脱水层含有如铬等较多的耐蚀元素, 从而降低了钝化膜中的耐蚀元素的含量, 加剧了铁的溶解, 腐蚀产物或钝化层难以阻止基体继续被氧化<sup>[23]</sup>。HCl 溶液中不仅富含  $H^+$ , 还含有氯离子, 氯离子( $Cl^-$ )的存在及浓度对合金的点蚀及缝隙腐蚀有极大的影响<sup>[24]</sup>。溶液中存在的  $Cl^-$  吸附在钝化膜上与氧化膜中的阳离子反应形成可溶性氯化物, 更倾向于溶解, 加速金属腐蚀, 导致合金在 HCl 溶液中的极化曲线呈现为图 3 所示。在 pH 较高的环境中, 结合实验结果, NaOH 溶液对材料的腐蚀性较小, 主要是由于 pH 值高时, 钝化膜的厚度会增加。从而说明, 合金试样在碱溶液中的耐腐蚀性能要明显优于在酸溶液中的耐腐蚀性能。

### 3 结 论

1) 采用工业级原料经包覆剂处理制备出的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 非晶合金为非晶与晶体 (Fe-Cr 铁素体相+CFe<sub>15.1</sub>奥氏体相) 组成的非晶复合材料, 添加稀土元素的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0RE 仍为非晶复合材料, 奥氏体衍射峰的强度明显降低, 说明稀土元素的添加对奥氏体相的含量有明显影响。

2) 工业级原料制备的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C 非晶复合材料及添加稀土元素的 Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0RE 在 HCl 中的耐蚀性均优于 AISI304, 说明稀土元素可明显提升非晶复合材料的耐蚀性。

3) Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C-1.0Ce 合金在 HCl 及 NaOH 中的耐蚀性均为最佳, 在 HCl 中自腐蚀电位为 -0.162 05 V, 自腐蚀电流密度为  $7.6999 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$ 。在 NaOH 中自腐蚀电位为 -0.1839 V, 自腐蚀电流密度为  $1.7453 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$ 。

#### 参考文献 References

[1] Hui Xidong(惠希东), Chen Guoliang(陈国良). *Bulk Amorphous Alloy*(块体非晶合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1  
 [2] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279  
 [3] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2008, 105(51): 20 136

[4] Koshiba H, Inoue A, Makino A. *Journal of Applied Physics*[J], 1999, 85(8): 5136  
 [5] Inoue A, Shen B L, Chang C T. *Intermetallics*[J], 2006, 14(8-9): 936  
 [6] Xu Min, Wang Qunjiao. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2014, 24(2): 116  
 [7] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M et al. *Prog Mater Sci*[J], 2019, 104: 250  
 [8] Li H X, Kim K B, Yi S. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(12): 1035  
 [9] Li H X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 56(12): 1035  
 [10] Li Q, Li J, Gong P et al. *Intermetallics*[J], 2012, 26: 62  
 [11] Xiong Bin(熊斌), Li Xue(李雪), Zheng Jibo(郑继波) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 701  
 [12] Li Zhengkun(李正坤), Qin Xindong(秦鑫冬), Liu Dingming(刘丁铭) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2755  
 [13] Ponnambalam V, Joseph P S, Shiflet G J. *Journal of Materials Research*[J], 2014, 19(10): 3046  
 [14] Lin Qiquan(林启权), Ji Miao(吉淼), Dong Wenzheng(董文正) et al. *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2016, 39(4): 8  
 [15] Zhao Yanchun(赵燕春), Mao Xuejing(毛雪晶), Li Wensheng(李文生) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(5): 715  
 [16] Wang Rong(王荣), Le Qichi(乐启炽), Wang Engang(王恩刚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2451  
 [17] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 177  
 [18] Ma Yunfei(马云飞), Gong Pan(龚攀), Li Fangwei(李方伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1445  
 [19] Gao M C, Yeh J W, Liaw P K et al. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*[M]. Berlin: Springer, 2016: 99  
 [20] Wang Longmei(王龙妹). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(1): 48  
 [21] Liang Chenghao(梁成浩), Wang Shusen(王树森), Huang Naibao(黄乃宝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 521  
 [22] Li Xiujun(李秀军), Li Jiangzhong(李建中), Wang Yunkai(王运凯). *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 2018, 34(2): 26  
 [23] Zhang Chunyan, Zhang Shiyu, Liu Xinpeng et al. *Rare Metal*

*Materials and Engineering*[J], 2018, 47(10): 2993

向南) *et al. Journal of Materials Science and Engineering*(材料

[24] Peng Sheng(彭 盛), Cao Qingping(曹庆平), Zhao Xiangnan(赵

科学与工程学报)[J], 2017, 35(3): 349

## Effect of Rare Earth Elements Addition on Corrosion Behavior of Fe-based Amorphous Composites

Zhao Yanchun<sup>1</sup>, Li Shu<sup>1</sup>, Li Chunling<sup>2</sup>, Li Wensheng<sup>1</sup>, Kou Shengzhong<sup>1</sup>, Mao Xuejing<sup>1</sup>, Yan Fengyun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C amorphous composite rod sample added with and without rare earth elements of Ce, Dy and Ce+Dy were prepared using industrial purity raw materials treated by the coating agent (CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). The effects of Ce, Dy and Ce+Dy rare earth elements addition on the microstructure were studied by XRD and TEM. The electrochemical workstation three-electrode system was used to test the corrosion behavior of the sample in 1 mol/L HCl and 1mol/L NaOH. The results show that the microstructure of the alloys added with rare earth elements is amorphous composite matrix with the undercooled austenite phase CFe<sub>15,1</sub> and the ferrite phase Fe-Cr. The corrosion resistance of the sample with 1wt% Ce in HCl and NaOH is optimum. The self-corrosion potential in HCl is -0.162 05 V, the self-corrosion current density is  $7.6999 \times 10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup>, and the polarization resistance reaches  $9.5774 \times 10^8 \Omega$  cm<sup>2</sup>. In NaOH, the self-corrosion potential and self-corrosion current density is -0.1839 V,  $1.7453 \times 10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup>, respectively, and the polarization resistance value is  $7.1574 \times 10^8 \Omega$  cm<sup>2</sup>. The corrosion resistance is obviously better than that of 304 stainless steel. It is a corrosion-resistant material with great potential.

**Key words:** amorphous alloy; rare earth element; microstructure; corrosion resistance

---

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn