

元素固溶与析出对镁合金耐蚀性影响的研究进展

Research progress on corrosion resistance of magnesium alloys in aspect of element solid-solution and precipitation

蒋诗语,袁媛,陈涛,谷达冲

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400044)

JIANG Shi-yu, YUAN Yuan, CHEN Tao, GU Da-chong

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing

University, Chongqing 400044, China)

摘要:合金元素的固溶与析出改变了镁基体相电位和第二相的种类,从而显著影响镁合金的微电偶腐蚀行为。本文综述了元素固溶与析出对镁合金耐蚀性影响的研究现状,总结了典型合金元素在镁合金中固溶析出的典型第二相,重点阐述了基于热力学和动力学分析常见镁合金系中的固溶和析出行为对镁合金的腐蚀行为的影响,指出了良好的镁合金候选材料应具备的条件,提出了提高镁合金本征耐蚀性的设计方法,未来研究重点应通过调控镁合金中合金元素的种类和数量来降低镁合金腐蚀速率,扩大合金应用范围。

关键词:镁合金;固溶;第二相;耐蚀性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2021.000286

中图分类号: TG133⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)12-0040-08

Abstract: The solid solution and precipitations of alloying elements can change the chemical potential of the primary phase and the species of the second phase, which can significantly affect the micro-galvanic corrosion behaviors of magnesium alloys. The influence of solid solution and precipitation on corrosion resistance of magnesium alloys was reviewed. Based on the thermodynamics and dynamics analysis, the effect of solution and precipitation behavior on corrosion behavior of common magnesium alloys was summarized. The necessary conditions for a good candidate material of magnesium alloy were pointed out, and the design method for improving the intrinsic corrosion resistance of magnesium alloy was proposed. Future research should focus on reducing the corrosion rate of magnesium alloys and expanding the application range of magnesium alloys by regulating the types and quantities of alloying elements in magnesium alloys.

Key words: Mg alloy; solid solution; second phase; corrosion resistance

镁合金作为工程应用中最轻的金属结构材料,具有密度小、弹性模量低、比强度高、降噪减振好等优点,在航空航天、交通运输、电子 3 C 等领域具有广阔的应用前景^[1-3],但其室温塑性、耐腐蚀性差的缺点限制了镁合金的进一步应用。尽管一些特殊工艺,例如在镁合金表面生成 LDH 保护膜^[4-5]、阳极氧化保护膜^[6]等方法可以提高镁合金的耐蚀性,但是合金化提高镁合金耐蚀性仍然是其中最基础和最重要的方法之一。一是表面处理与涂层方法普遍成本较高且膜层容易脱落,二是镁合金良好的耐蚀性能也是后续进一步处理与加工的必要基础。因此,要提高镁合金

的耐蚀性能和发展耐蚀镁合金,需厘清合金元素对镁合金腐蚀的影响机理,以明确后续设计与研发方向。

尽管很多研究者探讨了合金元素对镁合金耐蚀性的影响,但是大部分文献主要集中于探讨第二相、晶粒尺寸和晶体缺陷对镁合金耐蚀性的影响,而对于元素固溶对镁合金腐蚀行为影响的综述分析却很少报道。本文主要综述了 Al, Zn, Mn, Sn, Li, Sr, Sc, Zr, La 及稀土元素 Y, Gd, La, Ce 等合金元素在镁合金中固溶和析出行为对镁合金耐蚀性的影响,重点讨论了这些元素在镁合金中的热力学与动力学行为

及其与镁合金腐蚀的联系,并对多元固溶耐蚀镁合金的设计提出了建议。

1 镁合金中元素的固溶与析出热力学行为

与其他工程合金(Fe,Al)相比,大部分元素在 Mg 基体相中的溶解度非常有限。大量元素在纯镁中的溶解度都很低,一些元素可以概括为不溶于 Mg^[7-8]。Gusieva 等^[8]指出,将 Mg 合金化时,往往会出现几种不溶形式。这些不溶性的形式可以概括为:(1)完全不反应性:在这里不形成固溶体,也不与 Mg 形成金属间化合物,典型的如 Fe,Mo 和 Nb。当这些元素存在时,它们会形成第二纯金属相,相互没有溶解度。这种情况会引起剧烈的腐蚀^[9]。(2)没有溶解度,但可与 Mg 形成金属间化合物。这是 Si,Cu,Co,Ni 等金属在 Mg 中的典型特征。在这种情况下,将形成 Mg₂X(其中 X=Si,Cu,Co,Ni)等金属间化合物。从腐蚀的角度来看,形成的 Mg₂X 金属间化合物一般增强了阴极反应,恶化了镁合金耐蚀性能^[10]。(3)与 Mg 不形成金属间化合物,但在镁基体相中有一定的溶解度。在这种情况下,合金元素会在一定程度上进入固溶体,之后进一步合金化将导致该元素形成独立的纯相。表 1 为一些典型元素在镁合金中的固溶度和典型析出相以及参考文献的汇总^[11-36]。

2 镁合金腐蚀机理

2.1 阳极溶解反应

阳极的溶解反应过程如式(1)所示^[8]:

$$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \quad (1)$$

Mg 的标准电极电位约为 -2.36 V^[36],在所有工程金属中具有最低的标准电位。标准电极电位越小,金属的活性越强,因此 Mg 通常作为腐蚀的阳极,导致 Mg 的溶解。当镁合金阳极活性越高时,电位越低,容易产生较大的腐蚀电流,Mg 原子在腐蚀介质中的溶解速率越高。元素对镁合金阳极的影响有以下方面:(1)提高镁合金阳极活性,降低镁合金的腐蚀电位;(2)降低镁合金的表面活性,从而降低镁合金的腐蚀电位;(3)降低杂质元素的固溶度,促进高电位杂质元素的析出从而加速阳极溶解反应。

2.2 阴极析氢反应

阴极的析氢反应过程如式(2)所示^[37]:

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad (2)$$

在镁合金中作为阴极的通常是合金中高电位的第二相,水被还原成 H₂,称为阴极析氢反应。在腐蚀过

表 1 典型合金元素在镁合金中的固溶度和典型第二相
Table 1 Solubility and second phases of typical alloying elements in magnesium alloys

Element	Solubility (atom fraction/%)	Second phase	Reference
Al	11.50	Mg ₁₇ Al ₁₂	[11-12]
Sn	3.36	Mg ₂ Sn	[13]
Sr	0.03	Mg ₁₇ Sr ₂	[14-15]
Y	3.75	Mg ₂₄ Y ₅	[16]
Gd	4.53	Mg ₅ Gd	[17]
Ce	0.04	Mg ₁₂ Ce, Mg ₁₇ Ce ₂	[18]
Sc	15.00	Al ₃ Sc	[19]
La	0.74	Mg ₁₂ La	[20]
Ca	0.82	Mg ₂ Ca	[21]
Nd	0.63	Mg ₁₂ Nd, Mg ₄₁ Nd ₅	[22]
Ag	3.82	Mg ₄ Ag	[23]
As	0.12	Mg ₃ As ₂	[24]
Bi	1.00	Mg ₃ Bi ₂	[25]
Hg	1.00	Mg ₃ Hg	[26]
Li	17.01	Mg ₁₁ Li	[27-28]
Sb	0.10	Mg ₃ Sb ₂	[29]
Si	0.87	Mg ₂ Si	[30]
Zn	2.40	Mg ₇ Zn ₉	[31-32]
Co	0.01	Co ₂ Mg, Mg ₂ Co ₇	[33]
Ge	0.02	Mg ₂ Ge	[34]
Er	4.46	Mg ₉₅ Al ₃ Er ₂ , Mg ₉₅ Al ₂ Er ₃ is formed by adding Mg-Al alloy	[35]
Mn	2.22	Al ₈ Mn ₅ , Al ₆ Mn, Al ₄ Mn is formed by adding in Mg-Al system	[36]

程中任何加速阴极反应的条件也都会加速腐蚀反应的进程。元素对镁合金阴极的影响主要包括以下两方面:一是形成高电位第二相;二是高电位第二相数量和种类的变化。

2.3 镁合金保护膜

Mg 不耐腐蚀的原因主要是由于表面具有以下两个特征:首先 Mg 的表面膜疏松多孔,MgO 的 PBR 值为 0.81(<1),对基体保护能力差,导致 Mg 不适用于大多数的腐蚀性环境^[38];其次水分子吸附在表面,发生电离反应生成 OH⁻和 H⁺导致 MgO 膜(尤其是(111)晶面)羟基化,MgO 转化成 Mg(OH)₂^[39]。水分子仍然会渗透 Mg(OH)₂层到基体,使基体不断发生腐蚀电化学反应。不断增厚的 Mg(OH)₂层内部产生拉应力,会导致腐蚀产物疏松和破裂,从而导致腐蚀的进一步加剧。

综合以上两个因素,Mg 的腐蚀表面产物膜疏松、多孔且容易破裂,起不到保护镁基体的作用,甚至导致腐蚀的进一步加剧。Taheri 等^[38]考虑加入合金元素,形成合金化合物,产生更加致密的氧化物薄膜,从而对

腐蚀起到抑制作用。Vermilyea 等^[40]也证明适当的合金元素浓度可以调节析出相的显微组织,改善 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 疏松多孔的结构从而起到对镁合金的腐蚀防护作用。

3 元素固溶与析出对镁合金耐蚀性的影响

合金化是提高镁合金耐蚀性的有效方法^[41]。不同含量的合金元素固溶到镁基体后,对于 Mg 的腐蚀具有不同的影响。合金元素固溶到镁基体相中通常含有第二相,这对镁合金的腐蚀行为具有重要影响^[42]。一方面,第二相的形貌和结构对镁合金的耐蚀性有很大的影响。细小弥散分布的第二相颗粒有利于形成连续腐蚀产物膜,连续分布和网状分布的第二相可以作为物理屏障阻止腐蚀扩散,从而提高镁合金的耐蚀性。但少量粗大、塞积的第二相不能阻止腐蚀的扩散,产生严重的局部腐蚀,从而恶化了耐蚀性能。另一方面,合金元素的固溶可以调控镁合金表面腐蚀产物的种类和数量。不同的第二相会导致不同程度的微电偶腐蚀和不同程度的腐蚀加速。第二相与基体的电位差越大,微电偶腐蚀越严重。一般来说,镁基体比第二相粒子具有更大的负电位,因此镁基体作为微电偶腐蚀的阳极,优先腐蚀^[43]。当微电偶腐蚀发生时,腐蚀会逐渐扩散。

对一些常见元素 Zn, Al, Mn, Sn 固溶到镁合金中析出第二相对镁合金耐蚀性影响进行总结。Al 元素在 Mg 中的固溶度较大,且固溶析出第二相对于 Mg 腐蚀速率影响较大。通过 Mg-Al-Zn 合金中的典型合金(AZ31/AZ91)与纯镁在 $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 溶液中的腐蚀速率图^[44]可知,纯镁的腐蚀速率最高,AZ91 的腐蚀速率最低。这是因为 Al 元素加入产生 β 相($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)^[45],随着 Al 含量的增加, β 相增加,较多的 β 相沿晶界析出,从而保护镁合金基体。但是当 Al 含量不高且没有析出足够的 β 相时,析出的 β 相将加剧镁合金的微电偶腐蚀,从而加快腐蚀速率^[45-46]。因此,合理控制固溶到镁合金中 Al 元素的含量,可以控制 Mg-Al 合金的腐蚀速率。

从 $\text{Mg}-x\text{Zn}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3, 5$) 铸态(F)合金在 5% NaCl 腐蚀溶液中的腐蚀速率图^[42, 47-48]可知,随着 x 从 0.5 增加到 1.0,镁合金的腐蚀速率增加到 10.280 mm/a。随着 x 从 1.5 继续增加时,镁合金的腐蚀速率开始下降。Kirkland 研究发现:当 Zn 浓度从 1%(质量分数,下同)上升到 3%时,腐蚀速率将显著增加^[49]。Song 等^[47]研究表明镁合金中 Zn 的最佳含量应在 5% 以下。此外,Zeng 等获得了 Zn 添

加量过高将导致更高的敏感性应力腐蚀开裂的研究结果^[42]。添加 Zn 对镁合金耐蚀性能的实际影响取决于镁合金的成分,Zn 会形成 Mg_xZn_y 相。随着多种元素的加入,镁合金中可能形成不同的含锌相,导致其对腐蚀的影响不同。Song 等^[47]对 Mg-Al-Zn 合金的腐蚀行为进行了大量的研究,发现 Zn 的加入与二次相的形成和晶粒的析出密切相关,从而影响了镁合金的腐蚀行为^[50-53]。Yin 等^[54]研究发现,当 Mg-Zn-Mn 合金中 Zn 含量达到 3%时,Mg-Zn 金属间化合物会从镁基体中析出二次相,并通过弥散强化机制提高强度和耐蚀性能。Zn 还被用于各种 Mg-Zn-X ($X=\text{Ca}, \text{Si}, \text{Zr}$) 三元合金中。上述研究表明,添加 Zn 可提高多元镁合金的耐蚀性。因此,在镁合金中添加 Zn 元素时,应该严格控制其含量($<5\%$),含量过高将导致阴极反应加剧,腐蚀速率提高。当多种元素同时存在于镁合金中时,Zn 通过第二相的析出可以降低镁合金的腐蚀速率。

Mn 可以降低 Fe, Ni 等杂质元素对镁合金腐蚀的有害作用^[55-58],本课题组近期的工作也佐证了这一点,Mn 元素的添加可减少高电位第二相的种类和数量^[59-60]。这些高电位相向低电位相的转变能够提高镁合金的耐腐蚀性能^[59]。Makar 等^[61]研究了随着 Ni 含量的增加,纯 Mg, Mg-0.2Mn, Mg-1.0Mn 腐蚀速率曲线。Ni 在纯镁和镁合金中会比 Fe 更急剧地提高其腐蚀速率,因为 Ni 在镁合金中以 Mg_2Ni 的形式析出,比 FeAl_3 和 Fe 的阴极活性更强,腐蚀速率更高。在这项研究中随着 Ni 含量增加,纯 Mg 腐蚀速率提高,当加入 0.2% Mn 时,腐蚀速率下降;加入 1% Mn 时,腐蚀速率显著下降。这是因为 Mn 同 Ni 形成第二相,阻止了 Mg_2Ni 的析出,降低腐蚀速率。当 Fe 超过在 Mg 中的固溶度极限时,使得纯镁的腐蚀速率直线上升,Fe 对于 Mg 腐蚀的危害也极大^[62]。此项研究也验证 Al_3Fe , $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Mn})$ 等含 Fe 第二相的电位与 Mg 的电位相差较大,更容易导致严重的腐蚀。Song 等^[62]认为,在没有 Mn 的情况下,镁合金中几乎所有的 Fe 都以 FeAl_3 的形式析出, FeAl_3 对腐蚀具有较高的阴极活性,从而使腐蚀速率陡增。Mn 通过包裹 Fe 颗粒来降低 Fe 的腐蚀作用;Mn 和 Mg 之间的电活性小于 Mg 和 Fe 之间的电活性,因此嵌在 Mn 粒子中的 Fe 粒子对 Mg 基体的危害较小^[61]。在 3% NaCl 溶液中当 Fe/Mn 的比例在 0.032 以下时,Mg 的腐蚀速率较低,当 Fe/Mn 比超过 0.032 时,腐蚀速率直线上升,但腐蚀速率低于不含 Mn 的镁合金^[7]。因此,Mn 元素固溶于镁合金中能有效地降低镁合金的腐蚀速率。

Biribilis^[63]研究发现将 Sn 元素加入 Mg 合金中,

合金具有较低的交换电流密度,阳极活化能显著增加,Mg 原子在腐蚀介质中的溶解速率提高,因此,Mg-Sn 合金的微电偶腐蚀速率较高。

此外,Y,La,Sc 稀土元素固溶析出对镁合金的耐蚀性有一定影响。Kim 等^[64]认为通过增加 Y 的添加量可以提高镁合金的纯化效率,降低杂质元素在镁合金中的固溶度,同时减少杂质元素对镁合金耐蚀性能也有影响。Zhang 等^[65]研究发现 Mg- x Y($x=0.25, 2.5, 5, 8, 15$)铸态合金在 3.5% NaCl 腐蚀溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流有变化,当 Mg- x Y 中 Y 含量小于 2.5% 时,随着 Y 含量的增加,耐蚀性提高。随着 Y 的进一步增加,腐蚀模式转变为点蚀,这是由于 Mg₂₄Y₅ 相不连续地沿 Mg- x Y($x=5, 8$)晶界分布所致。这些 Mg₂₄Y₅ 相引起了微电偶效应。当 Y 含量进一步增加到 15% 时,Mg₂₄Y₅ 相沿晶界形成连续的网状结构,从而提高了 Mg₁₅Y 的耐蚀性。因此,Y 对 Mg-Y 合金腐蚀的影响随 Y 的添加量而变化。

当 Mg 中的 La 元素固溶析出后,La 与 Mg 元素形成 Mg₁₂La 相^[20],Mg₁₇La 具有比 Mg 更高的电位,在 0.1 mol/L NaCl 腐蚀介质中,加速了镁合金的腐蚀速率(La 的浓度为 0.5%~3%,腐蚀电流为 10~30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[66];Südholz 等^[67]研究表明 Sc 相对延缓阴极动力学行为,当 Sc 含量为 0.1% 时,AZ91E 合金在 0.1 mol/L NaCl 中的腐蚀速率由 8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降至 2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,这归功于 Sc 的加入细化了合金的组织,形成了抑制 Mg₁₇Al₁₂ 相产生的 Al₃Sc 化合物。

综上所述,元素对镁合金腐蚀行为的影响主要有两方面:一方面是析出第二相提高或降低阳极/阴极反应速率而影响腐蚀速率;另一方面是形成致密的腐蚀产物膜,加强对基体的保护作用,降低腐蚀速率。因此,如果要提高镁合金的耐蚀性能,应添加降低阳极/阴极反应速率和可以形成致密腐蚀产物膜的合金元素。

4 镁合金耐蚀性能的理论计算与预测

镁合金表面能与功函数已有大量研究与报道。表面能和功函数也与合金的耐蚀性能密切相关。Chen 等^[68]采用第一性原理计算了镁基体作为阳极时,合金元素对镁合金的表面能(E_{surf})和表面功函数(Φ)的影响。表面能是将无限大的晶体一分为二所需的能量,是材料表面的基本参数。Cr, Cd, Hg, Ga, In, As, Ti 的添加降低了 Mg 的表面能,Al 和 Zn 等元素对表面能没有显著影响。表面能的降低有利于表面的稳定,而表面能的增加不利于表面的稳定,Cr, Cd, Hg, Ga, In, As, Ti 的添加都可以通过降低阳极溶解速率来改

善镁基体的腐蚀行为。这些材料也已经被广泛应用于提高镁合金的耐腐蚀性能^[24,69-70],计算结果与工程实践中已有的实验结果基本一致。根据 Chen 等^[68]研究可知良好的镁合金候选材料需要满足合金元素的表面能低于 Mg 的表面能。

功函数定义为从材料内部移出一个电子到材料表面外所需要的最小能量,即电子摆脱金属束缚必须做的功^[71]。一般来说,电荷转移或再分布能够显著影响金属表面功函数,因为电子必须通过改变的电荷分布离开表面。绝大部分 Mg-X 合金的功函数都大于纯镁^[68]。研究表明,功函数与腐蚀速率强相关,并提供了一个衡量某一金属表面易腐蚀程度的好方法,研究证明,功函数(Φ)和腐蚀电位(E_{corr})的变化趋势具有一致性,腐蚀电位降低,功函数也随之降低,腐蚀加剧^[72-73]。Chen 等^[68]指出,良好的镁合金候选材料需要功函数(Φ)值应高于 Mg。

功函数反映了表面得失电子的难易程度,表面功函数差值高,说明其难失去电子,表面稳定性高。表面功函数低,反映了这一取向的表面稳定性较差,在实际情况中很难稳定存在。对于材料的腐蚀而言,应当尽量避免选择材料表面能值高于 Mg 和功函数差值低于 Mg 的合金元素。对于存在某一指数表面的功函数值较低的合金应有相应的防腐措施。因此,表面能值低于 Mg 以及功函数差值高于 Mg 的合金元素固溶到镁基体相中,有利于降低腐蚀速率;而表面能值高于 Mg 以及功函数差值低于 Mg 的合金元素固溶到镁基体相中,将导致腐蚀电位的降低,从而提高了腐蚀速率。

通过 Daniel 等^[74]研究的 H 在 Mg-X 合金(0001)表面(最上层 X/Mg=1/8)和 Mg₁₇Al₁₂ 合金(110)表面的吸附能可以得出,H 在 Mg-Fe 合金表面的吸附能最低。这表明表面上孤立的 Fe 原子会增加相邻 Mg 位置上的有害物质的积累。这可以类似于催化中的溢出效应,促进更多的 H₂ 的释放,提高了阴极反应速率,从而增加了镁合金的腐蚀速率。Hoche 等^[75]与 Taheri 等^[76]研究表明,在腐蚀过程中,当 Fe 失去了与镁的直接接触,它们开始通过自腐蚀机制相当快地溶解,溶解的 Fe 可以被还原,最终形成非常薄的金属铁层或片状金属重新沉积到靠近氢氧化层的地方;随着腐蚀的进行,在腐蚀前沿重新沉积的铁膜驱动阴极电流,进而成为最活跃的析氢阴极。因此,对于 Mg-Fe 合金系,由于合金元素 Fe 的存在导致阴极析氢的加剧,进而促进阴极反应提高腐蚀速率。而 Mg-Zn, Mg-Al 合金系具有较低的析氢速率,不会促进阴极的析氢作用,对镁合金的腐蚀有利。

因此,Zn, Al, Mn 等具有较高 H 吸附能的元素固

溶于镁合金中能够降低腐蚀速率;而 Ca, Fe 等具有较低 H 吸附能的合金元素不利于镁合金的腐蚀。

从热力学角度看,单相材料中微电偶腐蚀的驱动力是合金元素偏析区和贫化区之间的电极电位差范围。Zhao 等^[77]研究发现在 Mg-Sc 合金中,内部与周围 Mg 基体之间的电位差值为 55 mV,而在 Mg-Sc-Y 合金中,其电势差值降至 10 mV。这是因为贫 Sc 区中的 Y 偏析有助于降低富 Sc 区和贫 Sc 区之间的功函数差,导致微电偶腐蚀的驱动力降低,从而使腐蚀速率降低;此外, Y_2O_3 的存在可改善镁合金表层的完整性和保护性,降低腐蚀速率。

综上可知,不能单一地通过合金元素的表面能、功函数、H 吸附能来决定该合金元素添加到镁合金中对其耐蚀性的影响。例如, Zn 具有较低的表面能,较高的功函数和较高的 H 吸附能,稳定性较高,通过 Zn 的加入可以降低镁合金的腐蚀速率,但是由于 Zn 含量不同以及镁合金中存在的其他合金元素,导致在镁合金中生成第二相的形态和数量不同导致腐蚀速率不随 Zn 含量的增加而降低; Y 具有较高的表面能值和较低的功函数值,对腐蚀不利,但镁合金的腐蚀速率并不是随着 Y 含量的增加而直线增加的,这是因为随着镁合金中 Y 含量的变化,由于产生第二相和第二相分布状态的变化导致腐蚀程度不同; Al 具有较低的表面能差值、较高的功函数差值和较高的 H 吸附能,稳定性较高,但 Mg 与 Al 生成 β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$), β 相的数量较多时会降低腐蚀速率,较少的 β 相反而提高腐蚀速率; Mn 的表面能差值较低, H 吸附能较高,由于 Mn 固溶于镁合金中与加快镁合金腐蚀速率的 Ni, Fe 元素形成第二相,从而降低了镁合金的腐蚀速率。由此可得,不能仅以表面能、功函数和 H 吸附能来确定合金元素固溶到镁合金中的腐蚀速率,这是因为元素固溶后与 Mg 以及其他合金元素析出第二相,第二相的形态、数目和分布显著影响镁合金的腐蚀速率。因此,需将两者结合起来共同考虑。

5 结束语

镁合金作为工程应用中最轻的金属结构材料,具有强度高、密度小、散热性好、弹性模量低、生物相容性佳等优良特征,已成为重要的轻质金属结构材料,被广泛应用于航空航天、电子产品、医疗器械、汽车等领域。但其耐腐蚀性差的特点限制了镁合金的进一步应用。提高镁合金的耐腐蚀性能是提高镁合金使用率的重点之一。大多数金属防止腐蚀的方法旨在减少与周围环境的接触从而降低腐蚀速率,忽略了合金自身由于第

二相和杂质导致的腐蚀,因此,改善镁合金的基体性能是获得高性能镁合金的重要手段。本文综述了合金元素在镁合金中的固溶析出对于镁合金腐蚀速率的影响,同时为获得高耐蚀性镁合金提出以下建议:

(1) 对于在镁合金表面镀保护膜的保护方法只能防护镁合金与环境接触时产生的腐蚀。但镁合金对微电偶腐蚀非常敏感。可以在镁合金中固溶合金元素,合金元素与 Mg 以及合金元素之间会析出第二相,由于加入合金元素数量、类型的不同导致第二相数量、类型以及在镁合金中所处位置的不同,使得镁合金腐蚀速率发生变化,通过改变加入合金元素的数量和类型来改变析出的第二相,从而降低镁合金的腐蚀速率。添加有益合金元素对镁合金的微观结构进行调控可以显著影响镁合金的耐蚀性。

(2) 镁合金中杂质元素极大地影响了镁合金的耐蚀性。一般高纯的镁合金比纯度不高的镁合金具有更好的耐蚀性,因此,提高镁合金的纯度是提高镁合金耐腐蚀能力的常用方法。微量杂质会对镁合金的耐蚀性产生较大的不利影响,除去杂质有利于镁合金耐蚀性的提高。

参考文献

- [1] 刘玉项. 合金化对镁电化学腐蚀速率影响的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(1):361-372.
- LIU Y X. Research progress in effect of alloying on electrochemical corrosion rates of Mg alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(1):361-372.
- [2] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89:92-193.
- [3] KARAKULAK E. A review: past, present and future of grain refining of magnesium castings[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(3):355-369.
- [4] WU L, DING X X, ZHENG Z C, et al. Doublely-doped Mg-Al-Ce- $V_2O_4^{+}$ LDH composite film on magnesium alloy AZ31 for anticorrosion[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 64:66-72.
- [5] CHEN J, WU L, DING X X, et al. Effects of deformation processes on morphology, microstructure and corrosion resistance of LDHs films on magnesium alloy AZ31[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 21:10-20.
- [6] WU J J, YUAN Y, YU X W, et al. The high temperature oxidation resistance properties of magnesium alloys alloyed with Gd and Ca[J]. Journal of Materials Science, 2020, 56:8745-8761.
- [7] HU H, NIE X Y, MA Y Y. Corrosion and surface treatment of magnesium alloys[M]. Rijeka, Croatia: IntechOpen, 2014: 68-108.
- [8] GUSIEVA K, DAVIES C H J, SCULLY J R, et al. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying[J]. International Materials

- Reviews, 2015, 60(3):169-194.
- [9] SONG G, ATRENS A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(3):177-183.
- [10] WITTE F, HORT N, VOGT C, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2008, 12(5/6):63-72.
- [11] ABIDIN N, ATRENS A D, MARTIN D, et al. Corrosion of high purity Mg, Mg₂Zn_{0.2}Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37 °C[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(11):3542-3556.
- [12] ALVAREZ-LOPEZ M, PEREDA M D, Del VALLE J A, et al. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5):1763-1771.
- [13] PARK K C, KIM B H, KIMURA H, et al. Microstructure and corrosion properties of Mg-xSn-5Al-1Zn ($x = 0, 1, 5$ and 9 mass%) alloys[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(3):472-476.
- [14] KIM W C, NAM N D, KIM J G, et al. Effect of strontium on corrosion properties of AZ91 magnesium alloy[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2011, 14(11):C21-C24.
- [15] LI Y C, WEN C, MUSHAHARY D, et al. Mg-Zr-Sr alloys as biodegradable implant materials[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(8):3177-3188.
- [16] SUDHOLZ A D, GUSIEVA K, CHEN X B, et al. Electrochemical behaviour and corrosion of Mg-Y alloys[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6):2277-2282.
- [17] HORT N, HUANG Y, FECHNER D, et al. Magnesium alloys as implant materials—principles of property design for Mg-RE alloys[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5):1714-1725.
- [18] GAO H F, TAN H Q, LI J, et al. Synergistic effect of cerium conversion coating and phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 212:32-36.
- [19] YAO S J, YI D Q, YANG S, et al. Effect of Sc on microstructures and corrosion properties of AZ91[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546/549:139-142.
- [20] BIRBILIS N, EASTON M A, SUDHOLZ A D, et al. On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(3):683-689.
- [21] KIM K H, NAM N D, KIM J G, et al. Effect of calcium addition on the corrosion behavior of Mg-5Al alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(12):1831-1838.
- [22] WU A R, XIA C Q. Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare earth alloys[J]. *Materials & Design*, 2007, 28(6):1963-1967.
- [23] BEN-HAMU G, ELIEZER D, SHIN K S. Influence of Si, Ca and Ag addition on corrosion behaviour of new wrought Mg-Zn alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(10):1213-1218.
- [24] BIRBILIS N, WILLIAMS G, GUSIEVA K, et al. Poisoning the corrosion of magnesium[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34:295-298.
- [25] ZHOU W, AUNG N N, SUN Y S. Effect of antimony, bismuth and calcium addition on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(2):403-408.
- [26] YU K, RUI S T, WANG X Y, et al. Texture evolution of extruded AZ31 magnesium alloy sheets[J]. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2009, 19(3):511-516.
- [27] FROST P D, FINK F W, PRAY H A, et al. Results of some marine-atmosphere corrosion tests on magnesium-lithium alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1955, 102(5):215-218.
- [28] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5):1087-1094.
- [29] SRINIVASAN A, NINGSHEN S, MUDALI U K, et al. Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(12):1511-1517.
- [30] GUPTA R K, SUKIMAN N L, FLEMING K M, et al. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Mg₂Si particles in Al and Mg alloys[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2012, 1(1):C1-C3.
- [31] CHUN J S, BYRNE J G. Precipitate strengthening mechanisms in magnesium zinc alloy single crystals[J]. *Journal of Materials Science*, 1969, 4(10):861.
- [32] CACERES C H, BLAKE A. The strength of concentrated Mg-Zn solid solutions[J]. *Physica Status Solidi A*, 2002, 194(1):147-158.
- [33] GENG J, GAO X, FANG X Y, et al. Enhanced age-hardening response of Mg-Zn alloys *via* Co additions[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(6):506-509.
- [34] LIU H B, QIG H, MA Y T, et al. Microstructure and mechanical property of Mg-2.0Ga alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 526(1/2):7-10.
- [35] ROSALBINO F, ANGELINI E, De NEGRI S, et al. Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE = Ce, Er) [J]. *Intermetallics*, 2006, 14(12):1487-1492.
- [36] PARTHIBAN G T, PALANISWAMY N, SIVAN V. Effect of manganese addition on anode characteristics of electrolytic magnesium[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2009, 56(2):79-83.
- [37] 褚奇, 杨崧. 镁合金在金属结构牺牲阳极阴极保护防腐中的应用研究[J]. *陕西水利*, 2020(8):35-36.
- [38] TAHERI M, PHILLIPS R C, KISH J R, et al. Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59:222-228.
- [39] 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]. *Corrosion Science*, 2013, 76:60-97.
- [40] VERMILYEA D A, KIRK C F. Studies of inhibition of magnesi-

- um corrosion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116(11):1487.
- [41] METALNIKOV P, BEN-HAMU G, ELIEZER D, et al. Role of Sn in microstructure and corrosion behavior of new wrought Mg-5Al alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 835-849.
- [42] ZENG R C, ZHANG J, HUANG W J, et al. Review of studies on corrosion of magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(Suppl 2):763-771.
- [43] 邱六,朱胜,王晓明,等. 镁合金腐蚀与防护的研究现状[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16):31-36.
- QIU L, ZHU S, WANG X M, et al. Research status of corrosion and protection of magnesium alloys[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(16):31-36.
- [44] ESMAILY M, BLÜCHER D B, SVENSSON J E, et al. New insights into the corrosion of magnesium alloys—the role of aluminum[J]. Scripta Materialia, 2016, 115:91-95.
- [45] CHENG Y L, QIN T W, WANG H M, et al. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(3):517-524.
- [46] CAO H P, WESSEN M. Mechanisms of segregation band defect formation in pressure die-cast magnesium components[J]. Magnesium-Science, Technology and Applications, 2005, 488/489: 381-384.
- [47] SONG Y W, HAN E H, SHAN D Y, et al. The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg-*x*Zn alloys[J]. Corrosion Science, 2012, 65:322-330.
- [48] SHI Z M, JIA J X, ATRENS A. Galvanostatic anodic polarisation curves and galvanic corrosion of high purity Mg in 3.5% NaCl saturated with Mg(OH)₂[J]. Corrosion Science, 2012, 60:296-308.
- [49] KIRKLAND N T, STAIGER M P, NISBET D, et al. Performance-driven design of biocompatible Mg alloys[J]. JOM, 2011, 63(6):28-34.
- [50] HUAN Z G, LEEFLANG M A, ZHOU J, et al. *In vitro* degradation behavior and cytocompatibility of Mg-Zn-Zr alloys[J]. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2010, 21(9):2623-2635.
- [51] SONG Y W, HAN E H, SHAN D Y, et al. The role of second phases in the corrosion behavior of Mg-5Zn alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 60:238-245.
- [52] ZHANG E L, YANG L, XU J W, et al. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si-(Ca, Zn) alloy for biomedical application[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5):1756-1762.
- [53] LIU X B, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Effects of heat treatment on corrosion behaviors of Mg-3Zn magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(7):1345-1350.
- [54] YIN D S, ZHANG E L, ZENG S Y. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4):763-768.
- [55] CHEN T, XIONG X, YUAN Y, et al. Effect of steels on the purity of molten Mg alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(11):2000338.
- [56] GANDEL D S, EASTON M A, GIBSON M A, et al. Influence of Mn and Zr on the corrosion of Al-free Mg alloys: part 2—impact of Mn and Zr on Mg alloy electrochemistry and corrosion[J]. Corrosion, 2013, 69(8):744-751.
- [57] DANI M S, RAO V J, DAVE I B. A review on corrosion behaviour of Mn added magnesium and its alloys[J]. IARJSET, 2015, 2(12):71-77.
- [58] ZENG G, XIAN J W, GOURLAY C M. Nucleation and growth crystallography of Al₃Mn₅ on B2-Al(Mn, Fe) in AZ91 magnesium alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 153:364-376.
- [59] CHEN T, YUAN Y, LIU T T, et al. Effect of Mn addition on melt purification and Fe tolerance in Mg alloys[J]. JOM, 2021, 73:892-902.
- [60] LIU J W, CHEN T, YUAN Y, et al. Two-stage settling approach to purify Mg alloy[C]//TMS in Magnesium Technology. Pittsburgh, PA: TMS, 2020:55-59.
- [61] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3):138-153.
- [62] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1):11-33.
- [63] BIRBILIS N. Journal focus: corrosion engineering, science and technology[J]. Materials World, 2012, 20(8):39.
- [64] KIM J I, NGUYEN H N, YOU B S, et al. Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 162:355-360.
- [65] ZHANG X, ZHANG K, DENG X, et al. Corrosion behavior of Mg-Y alloy in NaCl aqueous solution[J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2012, 22(2):169-174.
- [66] SÜDHOLZ A D, KIRKLAND N T, BUCHHEIT R G, et al. Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2011, 14(2):C5-C7.
- [67] SÜDHOLZ A D, BIRBILIS N, BETTLES C J, et al. Corrosion behaviour of Mg-alloy AZ91E with atypical alloying additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1/2):109-115.
- [68] MA H, CHEN X Q, LI R H, et al. First-principles modeling of anisotropic anodic dissolution of metals and alloys in corrosive environments[J]. Acta Materialia, 2017, 130:137-146.
- [69] FENG Y, WANG R C, PENG C Q. Influence of Ga and In on microstructure and electrochemical properties of Mg anodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9):2650-2656.
- [70] SHABADI R, AMBAT R, DWARAKADASA E S. AZ91C magnesium alloy modified by Cd[J]. Materials & Design, 2014, 53: 445-451.
- [71] ASHCROFT N W, KALOS M H, MERMIN N D. Geoffrey V Chester obituary[J]. Physics Today, 2014, 67(10):64.
- [72] LI W, LI D Y. Variations of work function and corrosion behav-

iors of deformed copper surfaces [J]. Applied Surface Science, 2005,240(1/4):388-395.

[73] LI W, LI D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior[J]. Acta Materialia, 2006, 54(2):445-452.

[74] DANIEL H, CHAUDHURI S. A first principles investigation of corrosion chemistry of common elemental impurities in Mg-Al alloys[J]. Corrosion, 2017,73(5):596-604.

[75] HOCHE D,CARSTEN B,SVIATLANA V L,et al. The effect of iron re-deposition on the corrosion of impurity-containing magnesium[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016,18(2):1279-1291.

[76] TAHERI M, KISH J R, BIRBILIS N, et al. Towards a physical description for the origin of enhanced catalytic activity of corroding magnesium surfaces[J]. Electrochimica Acta, 2014,116:396-403.

[77] ZHAO P Y, XIE T, XU X, et al. Designing high corrosion resistant peritectic magnesium alloys *via* Sc and Y addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020,51(5):2509-2522.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971044,U1910213);重庆市自然科学基金资助项目(cstc2019yszx-jcyjX0004);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2020CDJDPT001)

收稿日期:2021-03-31;**修订日期:**2021-07-12

通讯作者:袁媛(1981—),女,研究员,研究方向为耐蚀镁合金的设计、合金设计与材料性能模拟、镁基储能材料的热动力学行为和离子电池电极的设计,联系地址:重庆市沙坪坝区沙正街 174 号重庆大学材料科学与工程学院(400044),E-mail:yuanyuan17@cqu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)