

Zr对Mg及Mg-Zn合金中杂质Fe含量及腐蚀性能的影响

杨初斌^{1,2}, 张 禛¹, 蒋馨怡¹, 罗 宁¹, 张小联¹

(1. 赣南师范大学江西省镁合金工程技术研究中心, 江西赣州 341000; 2. 重庆大学, 重庆 400044)

摘要: 通过热力学与动力学分析了Zr对杂质Fe的纯化作用, 采用电化学和析氢法研究了Zr、Fe对Mg及Mg-Zn合金腐蚀性能的影响规律。结果表明, Zr对Mg及Mg-Zn合金中的杂质Fe具有显著的纯化效果, 结合适当的熔炼工艺可获得高纯镁及其合金。镁及其合金的耐腐蚀性能随着Fe含量增加而降低, 当Fe含量高于临界值时, 腐蚀速度急剧增加。Zr的添加可使Fe含量低于临界值, 但过量的Zr同样会降低镁合金的抗腐蚀性能。

关键词: 镁合金; 纯化; 锆; 腐蚀性能

镁合金作为最轻的商用金属结构材料, 在交通工具、3C产品、航空航天及国防军工等领域中已有了一定的应用, 但其应用潜力与现实之间还存在较大差距^[1-3]。镁合金的抗腐蚀性能差是限制其应用的主要原因之一^[4-5]。

镁合金的抗腐蚀性能受多方面因素的影响, 纯度就是影响因素之一。Fe作为镁合金加工过程中最常见的杂质元素之一, 在镁中的最大固溶度大约为0.018%, 对腐蚀性能的危害很大。Fe对镁合金耐蚀性产生有害影响一方面是因为镁的平衡电位和稳定电位都非常负, 另一方面铁的析氢电位较低。对比成分相似的AZ91C和AZ91E腐蚀性能发现, 含Fe量高的AZ91C抗腐蚀性明显低于AZ91E。吴国华等人^[6-7]研究了除铁后的镁合金耐腐蚀性能的变化, 结果表明, 随着Fe含量降低, 腐蚀性能得到改善。但当Fe含量小于 180×10^{-6} 时, 腐蚀速率不再有明显的变化。潘复生等人^[8]发现, 当Fe含量超过一定的临界值时, 镁合金的腐蚀性能主要由Fe含量决定; 当低于临界值时, 腐蚀性能决定于其他因素, 如镁合金的成分与组织。

由此可见, 去除杂质Fe或使其含量低于临界值从而改善镁合金的抗腐蚀性能已成为制备镁合金的关键技术之一。重庆大学潘复生课题组系统地研究了熔炼工艺对镁合金的纯化规律, 发现通过一定工艺处理, 在低温下可获得高纯的镁合金, 如ZK60镁合金的Fe含量能低至 5×10^{-6} ^[9-12]。近年来, 通过添加合金元素及改进熔炼工艺来净化合金熔体越来越受到大家的关注。Zr作为不含Al镁合金的主要合金化元素, 可以细化晶粒组织, 从而提高力学性能。另外, 大量研究表明, 含Zr的镁合金具有更好的耐腐蚀性能^[13-15]。Kaya等^[16]认为, Zr的存在可以在试样表面形成一层氧化物, 增加了氧化层的稳定性从而改善腐蚀性能。另外, Zr与杂质元素Fe形成 Fe_2Zr 金属间化合物, 因其密度较大在浇注前沉入坩埚底部而达到纯化目的^[17]。因此, 一般认为含Zr的镁合金具有较高的纯度, Fe含量 $< 50 \times 10^{-6}$ ^[18]。但是当Zr含量过多时, 同样不利于镁合金的腐蚀性能^[19-20]。因此, Zr对镁合金中Fe的纯化及相应的腐蚀性能还需要进一步深入研究。

本文通过研究Zr对Mg及Mg-Zn合金中杂质Fe的纯净化效果及对腐蚀性能影响的规律, 获得高纯镁及合金的工艺条件, 探明Zr对镁合金腐蚀性能的影响规律, 为高纯耐腐蚀镁合金的开发提供理论与试验依据。

作者简介:

杨初斌(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为镁合金组织与性能。E-mail: yangchubin831012@163.com

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)07-0684-08

收稿日期:

2019-01-05 收到初稿,
2019-02-19 收到修订稿。

1 试样制备与方法

1.1 试样制备

试验原料为纯Mg (99.98%)、纯Zn (99.96%)、Mg-33%Zr中间合金和FeCl₃，并将原材料放在200℃下干燥。首先将干燥后的纯镁放入不锈钢坩埚中，待炉体加热至600℃左右通入CO₂:SF₆ (100:1)保护气体，再继续加热至710℃使镁完全熔化。对完全熔化的纯镁进行搅拌和去渣，再根据试验要求加入预热好的Zn、Mg-33%Zr中间合金或者FeCl₃，FeCl₃的加入是为了增加镁熔体中的杂质Fe含量，在不同温度下保温一定时间后浇入不锈钢模具中获得镁合金铸锭。在铸锭中部取样，通过等离子体光电直读光谱仪(ICP)对试样成分进行精确测量。

1.2 组织分析

首先用5vol.%的硝酸-乙醇溶液腐蚀，然后用苦味酸腐蚀液(成分为苦味酸5g、冰醋酸5mL、乙醇45mL)腐蚀10s左右，在光学显微镜(OM)及扫描电镜(SEM)下进行组织观察。

1.3 腐蚀试验

采用动电位极化曲线(Tafel)研究镁合金电极在3.5%NaCl溶液中的电化学行为。并将磨抛后的试样浸泡于盛有3.5%NaCl水溶液的烧杯中，用漏斗倒扣在样品上，并在漏斗的细端倒置一根滴定管，测量析出气体的体积进行析氢试验。

2 试验结果

2.1 杂质Fe在镁中的溶解度

图1a为pandat热力学软件理论计算的Mg-Fe平衡相图。可以看出，纯镁的平衡凝固温度为650℃。在平衡凝固温度以上，Fe在镁熔体中的溶解度随温度下降而降低。

在镁熔体中加入5%的FeCl₃，然后在不同温度下保温2h后测定的Fe含量见图1b。从理论计算可见，在温度低至660℃时，Fe的溶解度可低至200×10⁻⁶，而随着温度升高，Fe的溶解度急剧增加。试验数据可见，镁熔体中的Fe含量随温度的升高而增加，在660℃下含量为242×10⁻⁶，800℃时达到404×10⁻⁶。对比可见，在高温下的试验结果明显比理论值更低。这可能是因为坩埚从炉体中取出到浇注过程，并未对坩埚进行继续加热，因此实际浇注温度会低于理论控制温度。

2.2 Zr对镁合金中Fe的纯化

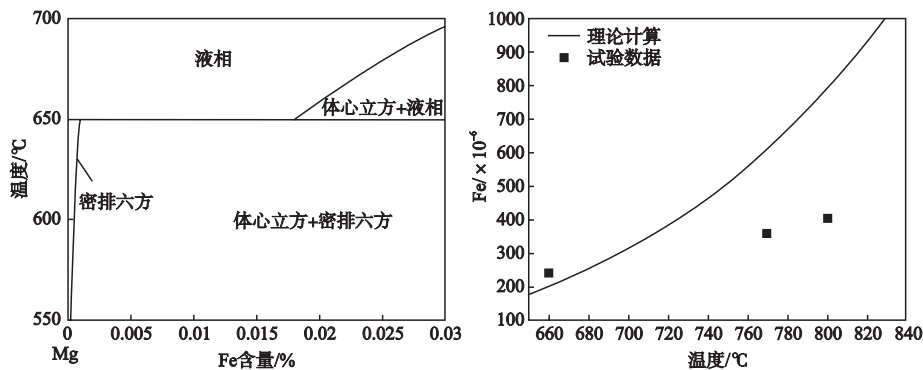
在镁熔体中加入5%的FeCl₃，再加入2%的Zr，然后在不同温度下保温2h，采用ICP测定的Fe、Zr含量见表1。由表1可见，镁熔体中添加Zr后，杂质Fe的含量基本可以降至50×10⁻⁶以下，达到高纯镁的标准。随着熔体静置温度的降低，杂质Fe含量降低，660℃时Fe含量低至17×10⁻⁶。与未添加Zr时镁熔体中Fe的含量对比可见，Zr可以急剧降低熔体中的杂质Fe含量，起到纯化熔体的作用，如图2a所示。图2b为在Mg-6Zn合金中添加不同含量Zr后的试验结果。从图可见，随着Zr含量的增加，合金中杂质Fe的含量明显减少。当添加2%Zr时，试样中Fe含量<5×10⁻⁶，获得超高纯镁合金。

2.3 腐蚀性能

2.3.1 杂质Fe对纯镁的腐蚀影响

图3为纯镁中添加不同含量Fe后Tafel曲线及相应的腐蚀电流。可见，随着Fe含量增加，腐蚀电流提高，这表明镁的耐腐蚀性能变差。

图4为镁在3.5%NaCl盐水中腐蚀时显微镜下的实时观测。从腐蚀过程可发现，整个试样表面有气体产生，且个别地方非常明显，如图中箭头所示的A和B处。随着腐蚀时间的延长，可观察到A、B处气泡的不断变大。另外，在气泡产生处(A、B)周围，有明显的白色腐蚀产物产生。



(a) Mg-Fe平衡相图

(b) Fe在Mg中的溶解度

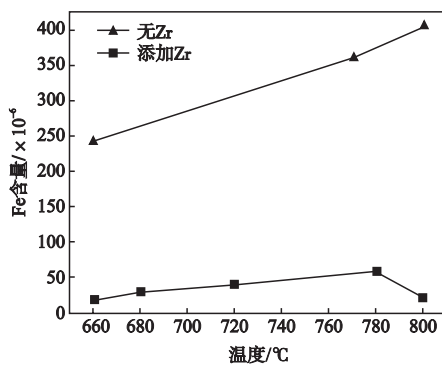
图1 Mg-Fe平衡相图和Fe在Mg中的溶解度

Fig.1 Mg-Fe phase diagram and solubility of Fe in Mg melt

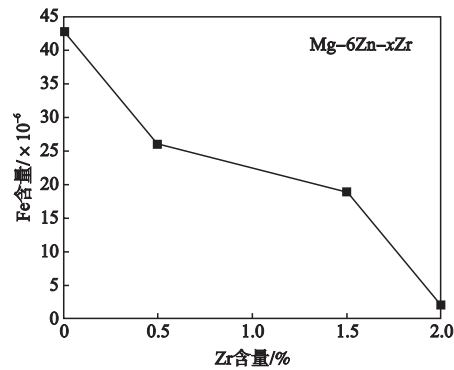
图5为Mg在3.5%NaCl溶液中的腐蚀析氢量随时间的变化曲线。从图5可见, Fe含量对镁析氢速率的影响非常显著。当Fe含量为 69×10^{-6} 时, 80 h的析氢量小于 1.8 mL/cm^2 (图5a)。但当Fe含量增加到 360×10^{-6} , 析氢速率急剧增加, 2 h析氢量就大于 4 mL/cm^2 (图5b)。当对含Fe量为 69×10^{-6} 的纯镁在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行24 h的热处理, 再进行析氢试验, 这时Mg的析氢量明显大于含Fe量为 360×10^{-6} 的镁 (图5b)。结果表明, 热处理会降低Fe在Mg中允许的临界值。

表1 不同温度下的Fe、Zr含量及腐蚀电流
Table 1 Fe, Zr content and I_{corr} of Mg-Zn alloy samples prepared at different temperatures

温度/ $^\circ\text{C}$	Zr含量/%	Fe含量/ $\times 10^{-6}$	I_{corr}/A
660	0.426 5	17	52.9
680	0.192 3	31	55.6
720	0.193 5	41	93.8
780	0.213 5	59	170.9
800	0.428 7	21	88.7



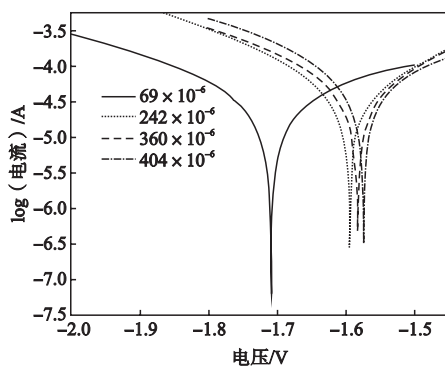
(a) 纯镁



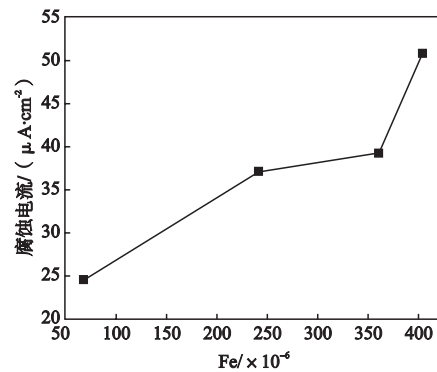
(b) Mg-6Zn合金

图2 添加Zr后镁熔体和Mg-6Zn合金中Fe含量的变化

Fig. 2 Fe content changes in Mg and Mg-6Zn after addition of Zr



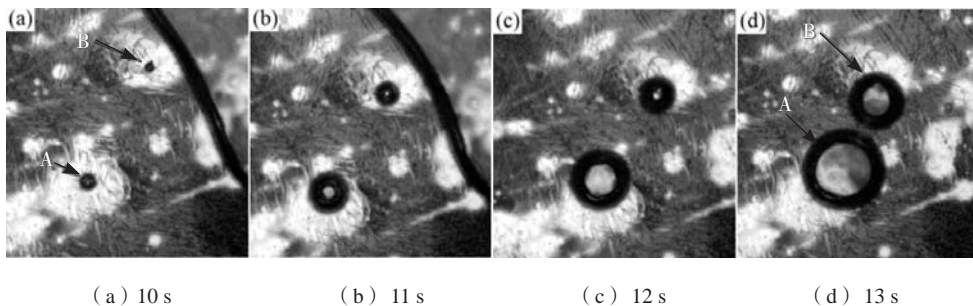
(a) Tafel曲线



(b) 腐蚀电流

图3 镁中不同含Fe量的Tafel曲线和腐蚀电流

Fig. 3 Tafel curves and corresponding corrosion current of Mg with different contents of Fe



(a) 10 s

(b) 11 s

(c) 12 s

(d) 13 s

图4 Fe含量为 69×10^{-6} 的铸态镁在3.5%NaCl盐水中腐蚀的实时观察

Fig. 4 Real-time observation of corrosion evolution of as-cast Mg containing Fe 69×10^{-6} in 3.5% NaCl

2.3.2 Zr对纯镁的腐蚀影响

图6a为纯镁中加入Zr后不同含Fe量的极化曲线, 根据图6a的极化曲线计算的腐蚀电流见表1。可见, 随着Fe含量的增加, 腐蚀电位有向正移的趋势(图6a), 腐蚀电流有增加的趋势(表1), 表明镁的抗腐蚀性能变差。但是, Fe含量为 21×10^{-6} 时镁的腐蚀电流却高于铁含量 31×10^{-6} 时的电流, 这可能是因为Zr含量较高引起的。因此, 尽管Zr的加入明显降低了熔体中的杂质Fe含量, 但过量Zr对镁合金腐蚀性能的

影响同样不可忽视。图6b为不同Fe、Zr含量的试样在3.5%NaCl盐水中的析氢曲线, 其中 69×10^{-6} 曲线为镁中没有加入Zr元素并且含Fe量为 69×10^{-6} (未热处理)。从图可见, Zr添加后尽管使Fe含量 $< 69 \times 10^{-6}$, 但其析氢速率并没有降低。

2.3.3 Zr对Mg-6Zn的析氢试验

图7为Mg-6Zn二元合金添加Zr后的析氢试验。图7a两试样的Fe含量非常小, Zr含量也低于其在镁中的固溶度。从图可见, 在浸泡试验的开始阶段(大约2.5 h),

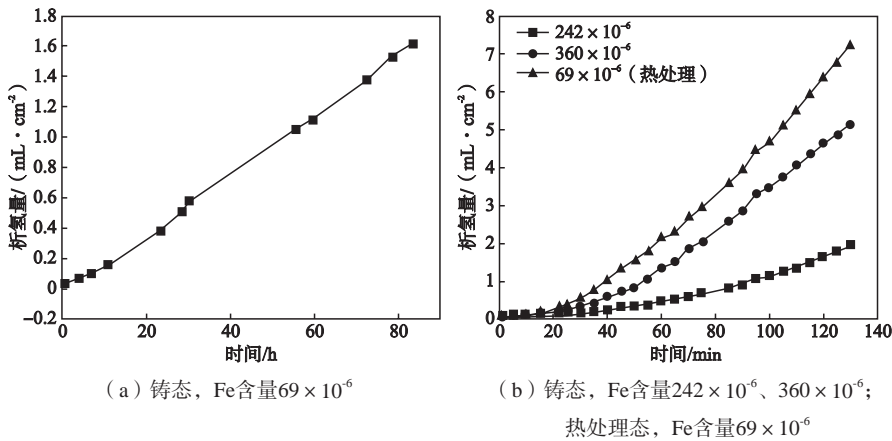


图5 析氢量随腐蚀时间的变化

Fig. 5 Variation of hydrogen content with corrosion time

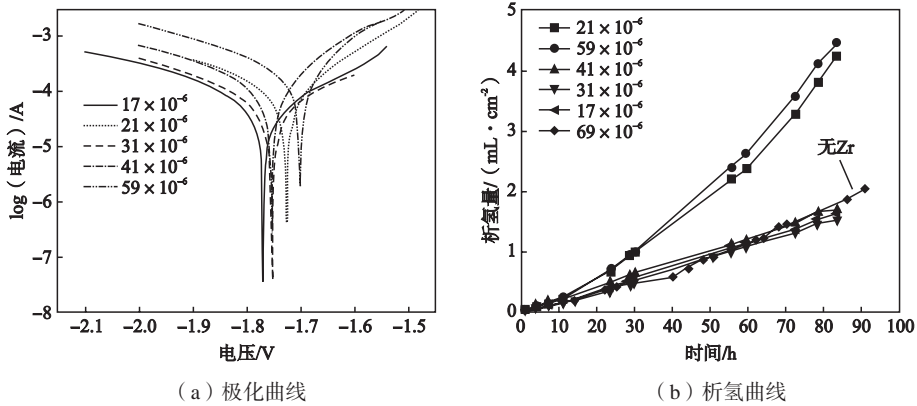


图6 纯镁中加入Zr后不同含Fe量的极化曲线和在3.5%NaCl盐水中析氢曲线

Fig. 6 Tafel curves and hydrogen evolution of pure Mg with different content of Zr and Fe in 3.5% NaCl solution

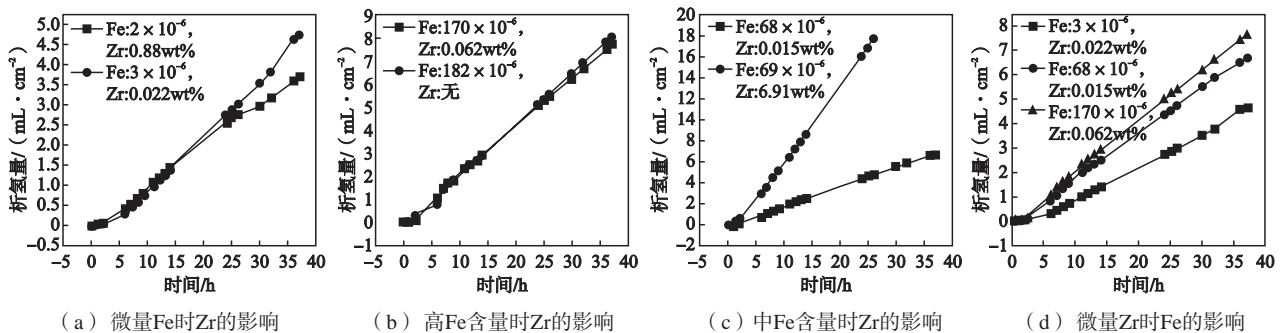


图7 Mg-6Zn二元合金中不同Zr、Fe时在3.5%NaCl盐水中的析氢曲线

Fig. 7 Hydrogen evolution curves of Mg-6Zn alloy with different contents of Fe, Zr immersed in 3.5%NaCl solution

析氢速率非常缓慢。随着浸泡时间的增加,曲线基本呈直线。在28 h后,Zr含量较高试样的析氢速率较慢,腐蚀性能较好。图7b两试样的Fe含量较高而Zr含量非常少,因此析氢速率高于图7a中的两试样。图7c两试样的Fe含量相近(低于临界值),但Zr含量相差很大。从图7c可见,两试样都存在一个析氢速率缓慢的开始阶段(大约2.5 h),但随后的析氢速率出现明显的分化。6.91%Zr含量试样在25 h的析氢量高达16.8 mL/cm²左右,但0.015%Zr含量试样只有4 mL/cm²左右。图7d三个试样的Zr含量相差不多,且远低于其在镁中的固溶度,而杂质Fe含量分别为 3×10^{-6} 、 68×10^{-6} 、 170×10^{-6} 。从图可见,随着杂质Fe含量的增加,镁合金的腐蚀速率增加。

3 讨论

3.1 纯化的热力学与动力学分析

图8为在镁中加入0.5%Zr后,Fe在镁中的溶解度曲线及相图。可见,在镁熔体中添加Zr后,Fe在镁中的溶解度非常低,在800 °C以下时 $Fe < 10 \times 10^{-6}$ 。另外,杂质Fe与Zr会形成金属间化合物(图8b),因其密度较大在静置过程中沉入坩埚底部。

由热力学相图可见,Zr的添加可降低杂质Fe的含量是因为:(1)可降低Fe在镁熔体中的溶解度;

(2)Zr与Fe形成金属间化合物,其密度明显高于镁熔体,因此在静置过程中会沉入坩埚底部,进一步纯化熔体。

图9为试样的扫描照片。在试样表面观察到白色的颗粒状物体。分别对颗粒状物体进行EDS测试,结果如图10所示。从EDS能谱结果可见,未添加Zr时,颗粒状物体主要为富含Fe的颗粒,如图10a所示;添加Zr后,大多数颗粒为未熔的Zr颗粒,但也发现少部分富含Zr、Fe的颗粒,如图10b所示。由此可见,Zr确实会与Fe形成金属间化合物,从而纯化合金熔体。

从以上热力学分析可见,Zr可纯化镁合金中的杂质Fe。但实际的纯化效果还受杂质运动过程的动力学影响。对斯托克定律进行简化,可获得杂质颗粒在熔体中的下降速率与杂质颗粒的尺寸、密度等的关系^[11]:

$$V=2r^2(\rho_{Fe}-\rho_{Mg})g/(9\mu) \quad (1)$$

式中: V 为含Fe颗粒的沉降速度, m/s; r 为颗粒的半径, m; g 为重力加速度, 9.8 m/s²; ρ_{Fe} 为含Fe颗粒的密度, 约为 7.8×10^3 kg/m³; ρ_{Mg} 为镁熔体的密度, 受温度的影响; μ 为熔体粘性系数, 10^{-3} Pa·s, 与温度密切相关, 如表2所示^[11]。

根据式(1)及表2中的数据计算得到的颗粒沉降速率与颗粒半径的关系如图11所示。从图可见,颗粒的沉降速率随着温度、颗粒半径的增加而提高。这也

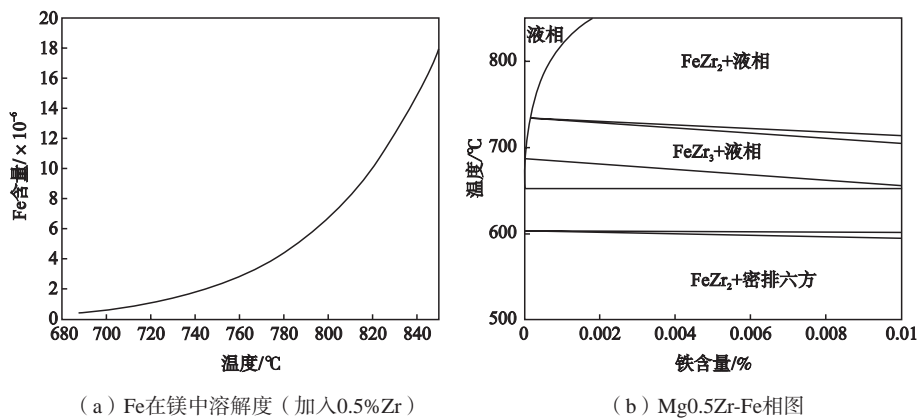
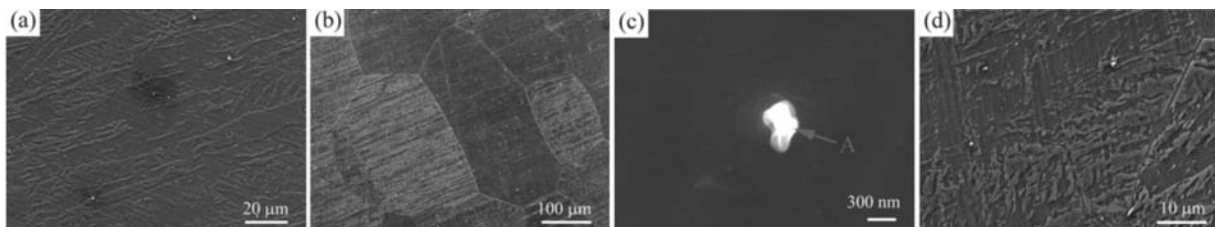


图8 Zr加入后Fe在镁中溶解度随着温度的变化曲线和Mg0.5Zr-Fe相图
Fig. 8 Solubility of Fe in Mg after addition of Zr at different temperature and Mg0.5Zr-Fe phase diagram



(a) (c) 未添加Zr; (b) (d) 添加2%Zr

图9 镁的扫描照片

Fig. 9 SEM images of Mg

可以从式(1)看出,沉降速率与颗粒半径的平方成正比。将颗粒运动简化为匀速运动,根据图11的计算结果并结合式(1),得到710℃不同直径颗粒的沉降距离 S 与时间的关系如图12所示。从图12可见,半径为1 μm 的颗粒在半小时内沉降距离小于50 mm;而当颗粒半径增加到5 μm 时,半小时的沉降距离可达600 mm。从净化试验结果发现,在一定温度下熔体静置半小时左右即可达到很好的除杂效果,并且较大颗粒的杂质很快就能到达坩埚底部,这与理论计算结果规律保持一致。Prasad等^[18, 21]也系统研究了Zr对Mg-X二元合金(X=Y、Si、Sn、Ca、Sr、Ce、Gd、Nd、Li、La、Mn和Zn)中杂质Fe的纯化规律。结果表明,Zr的添加可使Mg-X二元合金中杂质Fe的含量降低至 $10 \sim 20 \times 10^{-6}$,且随着Zr含量增加,纯化效果更明显。通过ICP测定表明,试样底部Fe和Zr含量都明显高于试样上部与中部,这与本研究的规律相同。

3.2 腐蚀性能分析

镁及其合金对由于成分和相引起的微观原电池腐蚀非常敏感。镁的电极电位为-2.37,而杂质Fe的电极电位为-0.45,因此Fe可作为阴极与Mg基体阳极形成短路的微观原电池,使得原电池腐蚀非常严重。

Song等^[22]研究发现,去除AZ31B表面的杂质Fe可以使合金的腐蚀速率降低50倍。Liu等^[23]对大量合金的腐蚀性能研究表明,当Fe含量超过一定值后,镁及其合金的腐蚀速率会突然急剧地增加。从图1a的Mg-Fe相图可见,共晶点的含Fe量大约为 180×10^{-6} ,这个含量就是铸态镁所对应Fe的临界值。如果Fe大于此值,在凝固过程中会析出BBC相,作为阴极与Mg基体构成

原电池加速镁的腐蚀;若小于此值,则Fe固溶于镁基体中,并不会明显加速镁的腐蚀速率。从图5的析氢试验可见, 69×10^{-6} 的纯镁析氢速率明显低于Fe含量为 242×10^{-6} 和 360×10^{-6} 的镁。 69×10^{-6} 的Fe含量小于临界值 180×10^{-6} ,而 242×10^{-6} 要明显大于临界值。从计算相图还可以推测,若对镁进行热处理,则即使Fe含量 $< 180 \times 10^{-6}$,在镁中同样也会析出BBC相,从而加速镁的腐蚀速率。Liu等^[23]对高纯镁在550℃下进行不同时间的时效,发现随着时效时间的增长,镁的析氢速率不断增加。本研究也得到类似的结果,我们对含Fe量为 69×10^{-6} 的镁在500℃下保温24 h,发现其析氢速率增加了上百倍,也高于含量为 360×10^{-6} 的铸态镁的析氢速率。因此,热处理会急剧降低Fe在镁及其合金中允许的临界值。

Zr作为镁的合金化元素,不仅可以降低Fe在镁中的固溶度,还可以与Fe形成金属间化合物 Fe_2Zr ,减轻Fe对镁的腐蚀性能影响^[14]。澳大利亚Atrens课题组^[21]研究发现,Zr的添加可以使Mg-X二元合金中Fe的含量低到 2×10^{-6} ,这与本研究试验结果一致。Fe含量的降低使镁的腐蚀速率降低,如图6所示。但在Zr含量较高时,同样会对腐蚀性能产生不利的影响。Gandel等^[24]研究发现,当Mg中含有过量的Zr元素时,会增加Mg的腐蚀电流。过量未溶的Zr颗粒镶嵌在镁基体中,作为阴极加速镁的溶解,并且Zr颗粒会破坏镁表面的保护层^[25-26]。从图6可以看到,尽管Fe含量为 21×10^{-6} ,但其析氢速率却与 69×10^{-6} 的镁相当,主要原因是Zr的含量较高。

Song等^[27]研究发现,在MEZ合金中添加0.6% Zr进行晶粒细化后,Fe含量也发生了明显变化,从 130×10^{-6} 降至 40×10^{-6} 。因此,大量研究表明,含Zr的

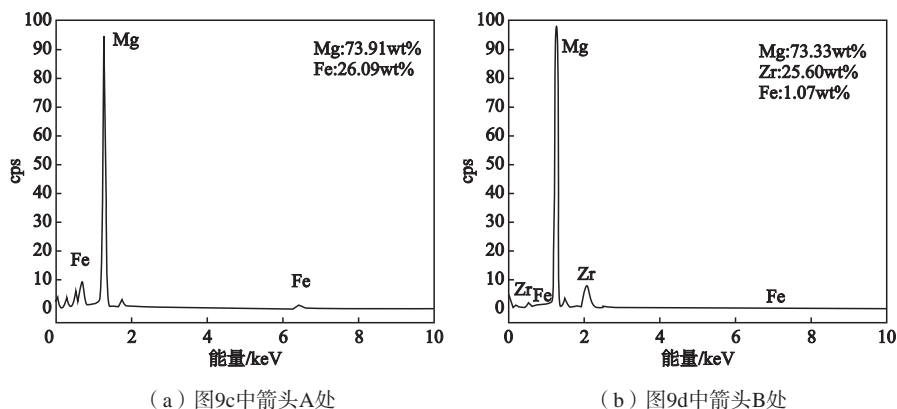


图10 箭头处EDS能谱

Fig. 10 EDS results of corresponding arrow positions

表2 镁熔体不同温度下的粘性系数
Table 2 Viscosity coefficient of Mg melt at different temperatures

						/ $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$
650℃	670℃	690℃	710℃	730℃	750℃	
1.25	1.13	1.03	0.955	0.891	0.838	

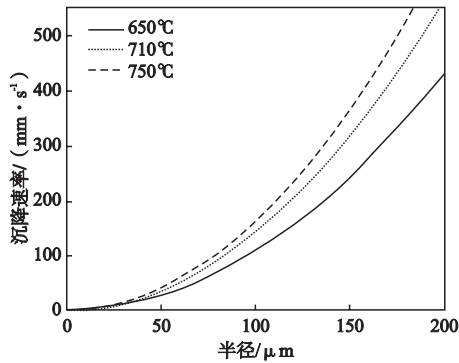


图11 不同温度下颗粒沉降速率与半径的关系曲线
Fig. 11 Relationship between settling rate and radius of the particle at different temperatures

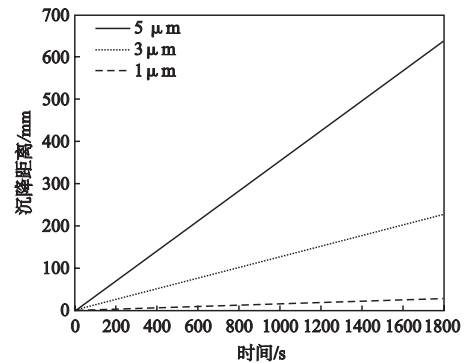


图12 710 °C下镁熔体中不同半径颗粒随时间的沉降距离
Fig. 12 Settling distance of particles with time in magnesium melt at 710 °C

镁合金具有更好的耐腐蚀性能,但Neil对ZE41镁合金的研究却表明,晶粒中心处富含Zr的地方反而更容易被腐蚀^[28]。由此可见,镁合金的腐蚀速率不仅与Fe含量有关,还受到组织形态的影响^[28-32]。这可能是导致本试验中的Mg-Zn合金的析氢量高于纯镁的原因。

4 结论

(1) 随着熔体静置温度的降低及时间的延长,镁熔体中的Fe含量呈降低的趋势,但受热力学与动力学影响,Fe含量并不会一直下降。

(2) Zr对镁及其合金具有明显的净化作用,添加少量Zr元素,在较短时间内即可获得Fe含量 $< 50 \times 10^{-6}$ 的高纯镁。

(3) 在Mg-Zn合金中,添加Zr元素可获得Fe含量 $< 10^{-6}$ 的超高纯镁合金。Zr的添加可以提高镁及其合金的腐蚀性能,主要是含Zr镁合金具有较低的Fe含量。但是,过量Zr同样会加速镁合金的腐蚀速度。

(4) 镁合金中,Fe含量较高时,镁合金腐蚀速率主要由Fe含量决定,当Fe含量低于临界值时,腐蚀速率与组织形态有关。

参考文献:

- [1] 丁文江,付彭怀,彭立明,等.先进镁合金材料及其在航空航天领域中的应用[J].航天器环境工程,2011,28(2):103-109.
- [2] 邢清源,孟令刚,杨守杰,等.新型稀土镁合金的研究进展[J].铸造,2018,67(4):317-326.
- [3] 王爱民.国家标准《摩托车和电动自行车用镁合金车轮铸件》解读[J].铸造,2017,66(1):88-89.
- [4] BIRBILIS N, EASTON M A, SUDHOLZ A D, et al. On the corrosion behavior of magnesium-rare earth alloys [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 683-689.
- [5] 王振英,饶进.门窗用Mg-TiAl₃合金的性能研究[J].铸造,2018,67(5):441-443.
- [6] GAO H T, WU G H, DING W J. Study on Fe reduction in AZ91 melt by B₂O₃ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 368(1-2):311-317.
- [7] WU G H, GAO H T, WANG W, et al. Effect of Na₂B₄O₇ on iron reduction in magnesium alloys AZ31 and AZ91 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: 452-456.
- [8] 吴从波,王渠东,赵鹏.Fe、Ni、Cu对AXJ530镁合金腐蚀性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2006,26:736-739.
- [9] 潘复生,陈先华,毛建军.一种纯化镁合金的新工艺:CN102672148 A [P]. 2012-09-19.
- [10] 陈先华,颜滔,潘复生,等.一种利用温度梯度纯化镁熔体的方法:CN104593612 A [P]. 2015-05-06.
- [11] 颜滔.镁合金纯化基础研究[D].重庆:重庆大学,2016.
- [12] PAN F S, CHEN X H, YAN T, et al. A novel approach to melt purification of magnesium alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2016, 4: 8-14.
- [13] MA Q, STJOHN D H, FROST M T. Zirconium alloying and grain refinement of magnesium alloys [C]// Magnesium Technology 2003. The Minerals, Metals and Materials Society, 2003: 209-214
- [14] SONG G L, STJOHN D H. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behavior of magnesium-rare earth alloy MEZ [J]. Journal of Light Metals, 2002, 2: 1-16.
- [15] CAO P, MA Q, STJOHN D H, et al. Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium [J]. Materials Science and Technology, 2003, 20: 585-592.
- [16] KAYA A, BEN-HAMU G, ELIEZER D, et al. Corrosion and oxidation of alloys of the Mg-Y-Zr-REM system [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2006, 48(11-12):46-50.
- [17] PIERRE D, BOSSELET F, PERONNET M, et al. Chemical reactivity of iron base substrates with liquid Mg-Zr alloys [J]. Acta

- Metallurgica, 2000, 49: 653–662.
- [18] PRASAD A, UGGOWITZER P J, SHI Z, et al. Production of high purity magnesium alloys by melt purification with Zr [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14 (7): 477–490.
- [19] BEN-HAMU G, ELIEZER D, SHIN K S, et al. The relation between microstructure and corrosion behaviour of Mg-Y-RE-Zr alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 341: 269–276.
- [20] NEIL W C, FORSYTH M, HOWLETT P C, et al. Corrosion of magnesium alloy ZE41-the role of microstructural features [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 387–394.
- [21] PRASAD A, UGGOWITZER P J, SHI Z M, et al. Production of high purity Mg-X rare earth binary alloys using Zr [J]. *Light Metals Technology*, 2013, 765: 301–305.
- [22] SONG G L, XU Z Q. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 4148–4161.
- [23] LIU M, UGGOWITZER P J, NAGASEKHAR A V, et al. Calculated phased diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 602–619.
- [24] GANDEL D S. The effect of Mn and Zr additions on Fe impurities and the corrosion performance of Mg [D]. Australian: Monash University, 2013.
- [25] SONG G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7 (7): 563–586.
- [26] NEIL W C, FORSYTH M, HOWLETT P C, et al. Corrosion of magnesium alloy ZE41-the role of microstructural features [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 387–394.
- [27] SONG G L, STJOHN D H. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ [J]. *Journal of Light Metals*, 2002, 2 (1): 1–16.
- [28] SONG G L, BOWLES A L, STJOHN D H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 366: 74–86.
- [29] SINGH R R K, BIRBILIS N, EFTHIMIADIS J. Corrosion of Mg alloy AZ91-the role of microstructure [J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2004, 39: 346–350.
- [30] XIN Y C, LIU C L, ZHANG W J, et al. Electrochemical behavior of Al₂O₃/Al coated surgical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155: C178–C182.
- [31] ZHANG T, LI Y, WANG F H. Roles of phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 1249–1264.
- [32] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, et al. Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 4542–4552.

Effects of Zr on Fe Impurities and Corrosion Resistance of Mg and Mg-Zn Alloys

YANG Chu-bin^{1,2}, ZHANG Zhen¹, JIANG Xin-yi¹, LUO Ning¹, ZHANG Xiao-lian¹

(1. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract:

The purification effect of Fe by Zr was analyzed via thermodynamics and kinetics, and the effects of Zr, Fe on corrosion resistance of Mg and Mg-Zn alloys were studied by electrochemical and hydrogen evolution methods. The results show that Zr has a significant purification effect on the impurity element Fe in Mg and Mg-Zn alloy, and high purity magnesium and its alloy can be obtained by using a combination of Zr addition and an appropriate melting process. The corrosion resistance of magnesium and its alloy decreases with increasing of Fe content. When the Fe content is higher than a critical value, the corrosion rate increases sharply. The addition of Zr can make the Fe content lower than the critical value, but the excessive Zr will also reduce the corrosion resistance of the magnesium alloy.

Key words:

Mg alloys; purification; Zr; corrosion resistance