

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4148

新型微合金化镁合金的显微组织和耐腐蚀性能

李思琪¹, 王乐闻¹, 姚远¹, 李美¹, 贾征¹, 付丽^{1,2}

(1. 沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044; 2. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110919)

摘要: 镁合金因自身耐腐蚀性能较差限制了其在工业领域的应用, 微合金化是改善镁合金耐腐蚀性能的一种经济高效的手段。采用微合金化的方法制备新型镁合金 Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-0.4Al(合金 A)和 Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-1.2Al(合金 B), 借助扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、失重和析氢实验研究了新型合金的显微组织及耐腐蚀性能。结果表明, 合金 A 和 B 的显微组织均由 α -Mg 基体、颗粒状 $Mg_{41}Sm_5$ 相和树枝状 $Al_{11}Sm_3$ 相组成, 其中 $Al_{11}Sm_3$ 相沿晶界富集, $Mg_{41}Sm_5$ 相弥散分布在晶粒内部。与合金 A 相比, 合金 B 中 $Al_{11}Sm_3$ 相的数量较多, 晶粒尺寸较小, 耐腐蚀性能更好。

关键词: 镁合金; 微合金化; 耐腐蚀性能; $Al_{11}Sm_3$ 相

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)12-1132-06

Microstructure and Corrosion Resistance of a New Microalloying Magnesium Alloy

LI Siqu¹, WANG Lewen¹, YAO Yuan¹, LI Mei¹, JIA Zheng¹, FU Li^{1,2}

(1. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Lab of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110919, China)

Abstract: The industrial application of magnesium alloys is limited by poor corrosion resistance, and microalloying is a crucial method for the cost-effective enhancement of this property. This study developed new magnesium alloys, Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-0.4Al (alloy A) and Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-1.2Al (alloy B), by microalloying techniques. The microstructures and corrosion resistance of these new alloys were investigated through scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), weight loss, and hydrogen evolution experiments. The results indicated that both alloys consisted of an α -Mg matrix, a granular $Mg_{41}Sm_5$ phase, and a dendritic $Al_{11}Sm_3$ phase. The $Al_{11}Sm_3$ phase is enriched along the grain boundaries, whereas the $Mg_{41}Sm_5$ phase is dispersed within the grains. Compared with alloy A, alloy B has a greater quantity of the $Al_{11}Sm_3$ phase, a smaller grain size, and improved corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; microalloying; corrosion resistance; $Al_{11}Sm_3$ phase

镁合金具有密度低和比强度高特性, 是最轻的金属结构材料, 在汽车、航空航天和电子工业等领域被广泛应用^[1-2]。但由于镁合金的耐腐蚀性能很差, 其应用受到了严重限制^[3]。研究表明, 可以通过提高镁合金的纯度、添加合金元素、采用特殊的制备工艺和适当的表面处理方法来提高镁合金的耐腐蚀性能^[4-7]。其中, 微合金化是改善镁合金耐腐蚀性能的一种经济高效的手段。在镁合金中添加微量合金元素可以通过改变电极电位、细化晶粒结构、

析出稳定的第二相、形成钝化膜、改变腐蚀产物性质、减少杂质等多种机制提高镁合金的耐腐蚀性能^[8-9]。

Al 作为常见的合金元素, 其含量对镁合金的耐腐蚀性能影响较大。一般来说, Al 元素的添加会使合金中析出 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 其在镁合金腐蚀行为中具有双重作用: 一是作为阴极促进微电偶腐蚀, 二是作为腐蚀屏障阻碍腐蚀的扩散^[10-11]。此外, 添加 Al 元素还会使合金表面形成富 Al 氧化膜, 提供比普通腐蚀产物层 $Mg(OH)_2$ 更好的钝化性能^[12]。Samaniego

收稿日期: 2024-08-12

基金项目: 东北大学 EPM 实验室开放课题(NEU-EPM-018); 辽宁省研究生教育教学改革研究项目(LNYJG2024326); 教育部学位与研究生教育主题案例项目(ZT-231103515)

作者简介: 李思琪, 1998 年生, 硕士生。研究方向为镁合金强韧化与表面化学工程。Email: xw986028@163.com

通讯作者: 付丽, 1988 年生, 副教授。研究方向为镁合金强韧化与表面化学工程。Email: fuli@syu.edu.cn

引用格式: 李思琪, 王乐闻, 姚远, 李美, 贾征, 付丽. 新型微合金化镁合金的显微组织和耐腐蚀性能[J]. 铸造技术, 2024, 45(12): 1132-1137.

LIS Q, WANG L W, YAO Y, LI M, JIA Z, FU L. Microstructure and corrosion resistance of a new microalloying magnesium alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(12): 1132-1137.

等^[13]发现在 AZ61 合金中, β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与 α -Mg 基体间电偶腐蚀在腐蚀行为中占主导作用,加速了 α -Mg 基体的腐蚀。Pardo 等^[14]对比了 AZ31、AZ80 和 AZ91D 3 种商业镁合金的耐腐蚀性能,发现 AZ80 合金的耐腐蚀性能最好。这是因为 AZ80 合金中的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相没有引起显著的微电偶腐蚀效应,而是起到障碍腐蚀的作用,且在合金表面形成了氧化铝富集层,提高了合金的耐腐蚀性能。

添加适量的 Mn 和 Zn 元素也可改善镁合金的耐腐蚀性能。研究表明,合金中添加少量 Mn 元素可以去除 Fe 和重金属元素等有害杂质^[15]。此外,添加 Mn 元素还可以形成钝化膜阻碍腐蚀行为进行。Liu 等^[16]研究了微合金化对挤压 Mg-0.5Bi-0.5Sn 合金腐蚀行为的影响。发现添加 0.5%(质量分数,下同)的 Mn 能使合金的腐蚀模式由点蚀和丝状腐蚀转变为晶间腐蚀,导致 Sn 原子溶解,产生腐蚀产物膜 SnO_2 ,提高耐腐蚀性能。Gong 等^[17]研究了 Zn 含量对 Mg-Ca-Zn 合金的耐腐蚀性能的影响,发现耐腐蚀性能最好的是 XZ12 合金,失重腐蚀速率约为 2.47 mm/y。Li 等^[18]研究发现,添加少量 Zn 元素能改变 Mg-11Li 合金腐蚀产物膜的结构,提高耐腐蚀性能。

Sm 元素是一种轻稀土元素,对提高镁合金耐腐蚀性能有重要作用且相较于其他稀土元素具有成本优势。Feng 等^[19]研究了 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 相对铸态和挤压态 Mg-Sm-Zn-Zr 合金在 NaCl 溶液中腐蚀行为的影响。发现挤压态合金的耐腐蚀性能较铸态合金提高了三倍,这主要归因于热挤压使 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 相尺寸变小且分布更为均匀,减轻了电偶腐蚀效应,并在合金表面形成了均匀的 Sm_2O_3 保护膜。Hu 等^[20]研究了 Sm 对 AZ91 镁合金显微组织和腐蚀行为的影响,发现 Sm 的添加使合金中析出 Al_2Sm 相,导致 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形态由粗大的网状变为细小的短棒状,并且数量显著减少,从而提高了 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。

在镁合金的耐腐蚀性能研究中,针对 Al 添加量对镁合金腐蚀行为的影响已有诸多文献报道。然而,这些研究大多集中在 Al 含量较高(大于 3%)的镁合金上,而对于微量 Al 元素对镁合金腐蚀行为的影响则鲜有探讨。因此,本文采用微合金化方法

制备了两种新型镁合金,其中,Zn、Mn 和 Sm 元素添加量在 0.5%左右,Al 元素添加量分别为 0.4%和 1.2%,元素总添加量控制在 1.5%以内。同时,利用失重实验和析氢实验评估了新型合金的耐腐蚀性能,通过对合金显微组织的观察,分析了耐腐蚀性能提高的原因。该研究结果为我国新型耐蚀镁合金的开发提供基础数据支撑。

1 实验材料与方法

实验采用纯 Mg(99.9%)、纯 Al(99.9%)、纯 Zn(99.7%)、Mg-30%Sm 中间合金、无水 MnCl_2 颗粒为原料,分别制备了两种新型的 Mg-Zn-Mn-Sm-Al 合金,主要成分如表 1 所示。熔炼前需将原材料和实验用具进行烘干处理(200 °C×3 h)。将电阻炉升温至 700 °C使坩埚中的纯 Mg 熔化,再依次添加纯 Al 和纯 Zn,搅拌 1 min 并保温 5 min。待熔体温度升至 730 °C后,再加入 Mg-30%Sm 中间合金,搅拌 1 min 后在表面撒上 RJ-5 号熔剂(辽宁扬辰鸿羽冶金材料有限公司),静置保温 20 min。待熔体温度下降至 700 °C,加入无水 MnCl_2 颗粒和 RJ-5 号熔剂进行精炼,搅拌 2 min 并保温 10 min。最后,在 CO_2 和 SF_6 的混合气体($\text{CO}_2:\text{SF}_6=99:1$,体积比)保护下浇注到预热至 250 °C的圆柱形模具中,并对其均匀化处理(400 °C×24 h),得到新型 Mg-Zn-Mn-Sm-Al 合金。

从试样的相同部位取样,试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,依次在 800#~5000# 的 SiC 砂纸上打磨,用 0.5 μm 抛光膏抛光至表面光亮且无划痕,在腐蚀液(10 mL H_2O +4.2 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ +10 mL CH_3COOH +70 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)中浸泡 25 s,采用场发射电子扫描电镜(Hitachi-S4800)观察显微组织,同时使用配备的德国 Bruker quantax 能谱分析系统检测物相元素。

利用失重实验和析氢实验评估其耐腐蚀性能。分别将大小为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样,用 SiC 砂纸打磨光亮,清洗吹干后放入烘干箱干燥(100 °C×2 h)。用电子秤称量浸泡前的质量,接着将其悬挂在倒扣漏斗内在 3.5%NaCl 溶液(PH=7)浸泡 30 h,使用 100 mL 酸式滴定管收集氢气,每隔 2 h 记录依次产生的氢气体积。浸泡结束后,将试样放到铬酸盐(200 g/L CrO_3 +10 g/L AgNO_3 +800 g/L H_2O)溶液中用

表1 新型合金成分设计
Tab.1 Design of the new alloy composition

Alloy code	Nominal composition	Actual composition				
		Zn	Mn	Al	Sm	Mg
A	Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-0.4Al	0.52	0.43	0.44	0.39	Bal.
B	Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-1.2Al	0.47	0.44	1.18	0.42	Bal.

超声波仪器进行清洗 15 min, 去除腐蚀产物, 清洗烘干后称量浸泡后的重量。为减小误差, 每组样品均进行至少 3 次重复试验。

通过式(1)计算失重速率:

$$W_L = \frac{W_1 - W_2}{At} \quad (1)$$

失重腐蚀速率由式(2)计算获得:

$$P_w = 2.10 W_L \quad (2)$$

式中, W_L 为失重速率, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$; W_1 为试样浸泡前质量, mg ; W_2 为试样浸泡后质量, mg ; A 为每个试样的总表面积, cm^2 ; t 为试样浸泡时间, d ; P_w 为失重腐蚀速率, mm/y 。

2 实验结果及讨论

2.1 新型合金的显微组织

合金显微组织的扫描电镜照片如图 1 所示。由图 1a 和 c 可以观察到, 合金 A 和 B 均沿晶界处析出大量第二相, 但合金 B 中析出相的数量稍多于合金 A。此外, 由图可知, 合金 A 和 B 的晶粒尺寸不均匀, 但合金 B 的晶粒尺寸明显小于合金 A。

由图 1b 可见, 合金 A 沿晶界大面积富集细长的树枝状析出相, 且在晶界交汇处更为粗大, 团聚尺寸长约为 $28 \mu\text{m}$, 宽约为 $18 \mu\text{m}$; 晶粒内部弥散分布着少量颗粒状析出相, 尺寸约为 $3 \mu\text{m}$ 。对树枝状相底部和顶部进行 EDS 分析, 结果显示 B、C 两点均主要包含 Mg、Al、Sm 3 种元素, 其中 Mg 和 Sm

的原子比接近 11:3, 故认定树枝状相为 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相, 这与 Chen 等^[21]研究结果一致。再对 A 点进行 EDS 分析, 结果显示颗粒状相主要含有 Mg 和 Sm 两种元素, 结合文献, 可知这种颗粒状的相为 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 相^[22-23]。由图 1d 可见, 合金 B 中沿晶界析出的第二相由树枝状变为短棒状, 且团聚的尺寸明显减小, 长约为 $24 \mu\text{m}$, 宽约为 $4 \mu\text{m}$; 晶粒内部仍弥散分布着少量颗粒状析出相, 且大小较合金 A 基本不变。EDS 分析结果表明短棒状相为 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相, 颗粒状相为 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 相(表 2)。使用 Image-Pro Plus 6.0 软件测量合金 A 和合金 B 中 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相的体积分数从 2.1% 增加至 2.8%。

以上结果显示, 当 Al 含量从 0.4% 增加至 1.2% 时, 合金 B 较合金 A 中第二相的数量、形态和分布有明显不同, 且合金 B 的晶粒尺寸明显小于合金 A。这是由于 Al-Sm 的电负性差异较大为 0.44, 更容易结合形成稳定的金属间化合物。因此, 当 Al 含量增加时, 更多的 Al 与 Sm 结合形成 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相, 使合金 B 中 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相的数量增多, 并导致形态和分布发生变化, 这与 Wang 等^[24]的研究结果一致。同时, Al-Sm 相的增多, 导致凝固过程中在固-液前沿偏聚的 Al、Sm 原子增多, 阻碍 Mg 原子的运动的作用增强, 进而抑制了晶粒的长大。此外, 由于 Al 在镁基体中的最大固溶度为 12.7%(437 °C), 本文中 Al 添加量在 1.2% 以下, Al 主要以固溶状态存在于镁合金中。结合以上 SEM 和 EDS 结果, 合金中并没有检测

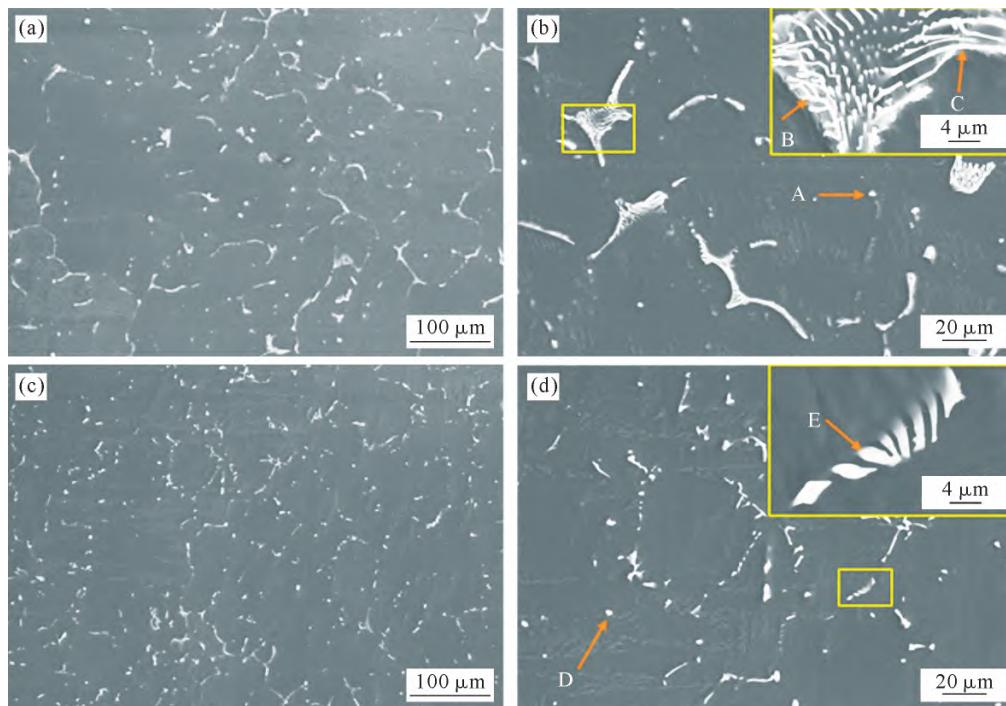


图 1 新型合金的显微组织: (a, b) 合金 A; (c, d) 合金 B
Fig.1 Microstructure of the new alloy: (a, b) alloy A; (c, d) alloy B

表 2 新型合金中析出相的 EDS 点扫分析
Tab.2 EDS point analysis of the precipitated phases in the new alloy

Area	Element					Identified phases
	Mg	Al	Sm	Mn	Zn	
A	82.54	-	15.63	1.83	-	Mg ₄₁ Sm ₅
B	60.39	29.95	9.66	-	-	Al ₁₁ Sm ₃
C	69.82	21.32	6.11	-	2.75	Al ₁₁ Sm ₃
D	84.48	-	12.03	3.49	-	Mg ₄₁ Sm ₅
E	78.21	16.46	5.33	-	-	Al ₁₁ Sm ₃

到 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的析出,Fang 等^[25]在研究 Al 添加量对 Mg-5Gd-2.5Y-2Zn 合金组织、织构和力学性能的影响中,得到同样的结论。

2.2 新型合金的腐蚀行为

图 2 为合金 A 和 B 的腐蚀情况图。由析氢量-时间曲线图(图 2a)可见,随着浸泡时间的增加,合金 A 的析氢量在前 10 h 呈相对缓慢的增长趋势,在 10 h 后呈线性快速增长,表明合金 A 在 10 h 后的耐腐蚀性能较 10 h 前差。然而,合金 B 随着浸泡时间的增加,析氢量均呈线性增长趋势,且增长速度缓慢。结合合金 A 和 B 的失重腐蚀速率柱状图(图 2b),相同浸泡时间下,合金 A 和 B 的失重腐蚀速率分别为 8.57 和 2.91 mm/y。以上结果表明,合金 B 的耐腐蚀性能明显优于合金 A。

合金 A 和 B 腐蚀后将其腐蚀产物去除获得的宏观和微观形貌如图 3 所示。由图可知,合金 A 和 B 均表现出不同程度的表面腐蚀。其中,合金 A 表面已失去了原有的金属光泽,而合金 B 表面仍可见少量光亮区域(图 3a 和 c)。由图 3b 和 d 可知,合金 A 和 B 的腐蚀形貌均以点蚀为主。其中,合金 A 表面腐蚀面积较大,由点蚀扩散形成的沟槽均匀分布在合金表面,且形成较深的腐蚀坑。合金 B 表面腐蚀面积明显变小,表面腐蚀坑的数量显著少于合金 A 且腐蚀沟槽的深度较浅。以上结果也表明,合金 B 的耐腐蚀性能明显优于合金 A,与失重实验和析氢实验结果一致。

一般来说,晶粒细化可以通过降低镁基体和表面层之间的失配应力来减少点蚀的发生;同时,大量的晶界能够作为物理屏障阻止腐蚀扩散^[27-28]。本文中,合金 B 的晶粒尺寸明显小于合金 A,因此从晶粒细化的角度来说合金 B 具有更好的耐腐蚀性能。

此外,合金中的析出相对腐蚀行为具有双重作用:一方面,由于析出相的电位高于 $\alpha\text{-Mg}$ 基体,会充当微电偶的阴极,加速 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的腐蚀;另一方面,析出相也可作为阻挡腐蚀扩散的物理屏障^[28-29]。合金 A 和 B 的析出相均为 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相,由于 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相均比 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的电位高,均可与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体之间建立微电偶,并充当微阴极,使 $\alpha\text{-Mg}$ 基体因电偶腐蚀而优先溶解。由于 $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 相与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的结合力较差,当失去 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的支撑, $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ 颗粒会脱落形成腐蚀坑。此外,由于 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的结合力较好,能够均匀镶嵌在晶界处或腐蚀坑脊部附近,不易从基体中脱落,具有良好的阻挡腐蚀行为在晶粒之间扩散的作用。对腐蚀的合金 A 和 B 去除腐蚀产物后进行扫描电镜分析,得到的 SEM 照片如图 4 所示。可见,合金 A 和 B 的腐蚀坑附近均连续分布大量未脱落的 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相,由于合金 B 中 $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ 相的数量明显增多且形态由树枝状变为短棒状,减弱了与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体间微电偶效应,并增强了阻挡腐蚀扩散的作用,提高了合金 B 的耐腐蚀性能。

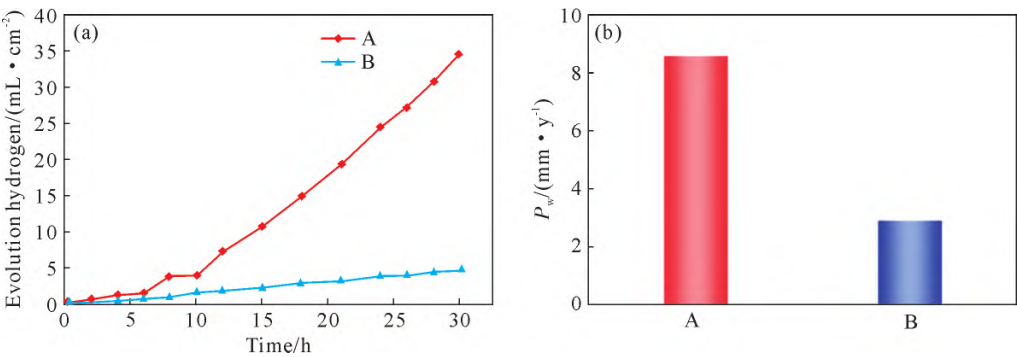


图 2 新型合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀情况:(a) 析氢量-时间曲线;(b) 失重腐蚀速率
Fig.2 Diagram of corrosion of the new alloy in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) hydrogen analysis-time curve; (b) weight loss corrosion rate

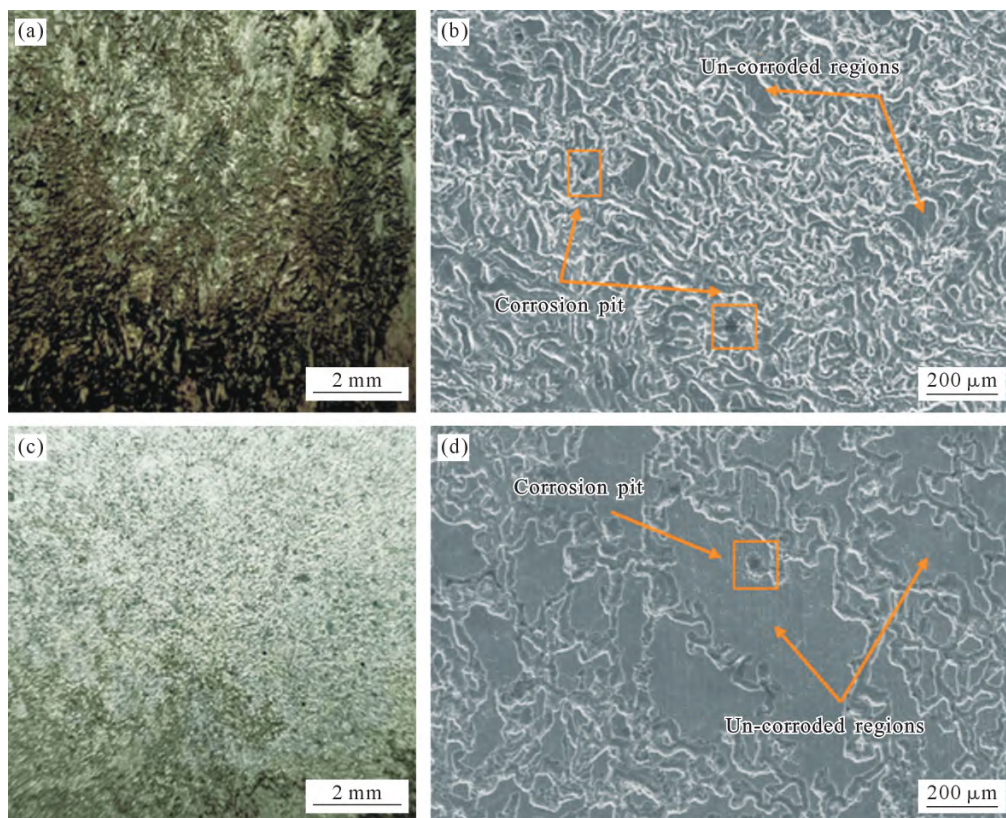


图3 新型合金在3.5%NaCl溶液中浸泡30 h后去除腐蚀产物的宏观照片和低倍SEM形貌图:(a, b) A合金;(c, d) B合金
Fig.3 Macroscopic morphology of the new alloy after 30 h immersion in 3.5 wt.% NaCl solution to remove corrosion products: (a, b) alloy A; (c, d) alloy B

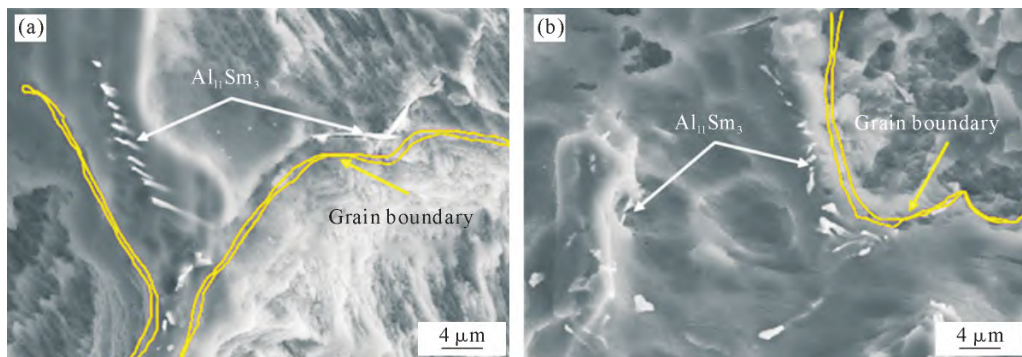


图4 新型合金去除腐蚀产物后形貌SEM图:(a) A合金;(b) B合金
Fig.4 SEM images showing the morphology of the new alloy with corrosion products removed: (a) alloy A; (b) alloy B

3 结论

(1)合金A(Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-0.4Al)和合金B(Mg-0.5Zn-0.4Mn-0.4Sm-1.2Al)的显微组织均由 α -Mg基体、颗粒状 $Mg_{41}Sm_5$ 相和树枝状 $Al_{11}Sm_3$ 相组成。 $Al_{11}Sm_3$ 相沿晶界富集, $Mg_{41}Sm_5$ 相弥散分布在晶粒内部。其中,合金B中Al元素的含量多,导致 $Al_{11}Sm_3$ 相的数量更多,其形态由树枝状变为短棒状,且合金B的晶粒尺寸明显小于合金A。

(2)合金B的耐腐蚀性能优于合金A。合金A和B的失重腐蚀速率分别为8.57和2.91 mm/y。这是因为合金B中Al元素的含量多,晶粒较合金A有所细化, $Al_{11}Sm_3$ 相的数量较合金A明显增多,形态由

合金A中的树枝状变为短棒状,不仅减弱了与 α -Mg基体间微电偶效应,还增强了对腐蚀扩散的阻碍效果,使合金耐腐蚀性能提高。

参考文献:

- [1] ZHANG J Y, MIAO J S, BALASUBRAMANI N, CHO D H, AVEY T, CHANG C Y, LUO A A. Magnesium research and applications: Past, present and future[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(11): 3867-3895.
- [2] PRASAD S V S, PRASAD S B, VERMA K, MISHRA R K, KUMAR V, SINGH S. The role and significance of Magnesium in modern day research-A review[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(1): 1-61.
- [3] DE OLIVEIRA M C L, DA SILVA R M P, SOUTO R M, ANTUNES R A. A review on the synergism between corrosion and fa-

- tigue of magnesium alloys: Mechanisms and processes on the micro-scale [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024, 12 (8): 3062-3093.
- [4] CHEN X R, VENEZUELA J, DARGUSCH M. The high corrosion-resistance of ultra-high purity Mg-Ge alloy and its discharge performance as anode for Mg-air battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 448: 142127.
- [5] XIE Q Y, MA A, B JIANG J H, LIU H, CHENG Z J, GU Y X. Tailoring the corrosion behavior and mechanism of AZ31 magnesium alloys by different Ca contents for marine application[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109842.
- [6] HAN M X, DU J, CHEN Y, SUN Q Q, HU K X. Influence of ultrasonic shot peening on the microstructure and corrosion behavior of AZ80M magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 980: 173633.
- [7] WU Y L, WU L, YAO W H, JIANG B, WU J H, CHEN Y N, CHEN X B, ZHAN Q, ZHANG G, PAN F S. Improved corrosion resistance of AZ31 Mg alloy coated with MXenes/MgAl-LDHs composite layer modified with yttrium [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 374: 137913.
- [8] CANDAN S, CIM S, CANDAN E. Effectiveness of Ti micro-alloying for the suppression of Fe impurities in AZ91 Mg alloys and associated corrosion properties[J]. *Materials Testing*, 2019, 61 (12): 1165-1170.
- [9] FU W, YANG H J, LI T S, SUN J P, GUO S W, FANG D Q, QIN W C, DING X D, GAO Y M, SUN J. Enhancing corrosion resistance of ZK60 magnesium alloys via Ca microalloying: The impact of nanoscale precipitates[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11(9): 3214-3230.
- [10] WANG H Y, WANG J, YANG Y, YING T, XIN Z F, HAO N, HUANG W, ZENG X Q. Development of highly corrosion-resistant Mg-Al-Y extruded alloy via regulating the $Mg_{17}Al_{12}$ phase[J]. *Corrosion Science*, 2024, 234: 112124.
- [11] SUN J P, XU B Q, YANG Z Q, HAN J, LIANG N N, HAN Y, JIANG J H, MA A B, WU G S. Mediating the strength, ductility and corrosion resistance of high aluminum containing magnesium alloy by engineering hierarchical precipitates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 158277.
- [12] LI Y J, LI M X, HUA Z M, WANG B Y, GAO Y P, WANG H Y. Role of alloyed Al on the microstructure and corrosion behavior of as-cast dilute Mg-2Zn-xAl-0.5Ca alloys [J]. *Corrosion Science*, 2023, 211: 110861.
- [13] SAMANIEGO A, LLORENTE I, FELIU S J R. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61[J]. *Corrosion Science*, 2013, 68: 66-71.
- [14] PARDO A, MERINO M C, COY A E, VIEJO F, ARRABAL R, FELIÚS J R. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(27): 7890-7902.
- [15] YANG L, HE S Z, YANG C, ZHOU X R, LU X P, HUANG Y D, QIN G W, and ZHANG E L. Mechanism of Mn on inhibiting Fe-caused magnesium corrosion[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(2): 676-685.
- [16] LIU Y, CHENG W L, GU X J, LIU Y H, CUI Z Q, WANG L F, WANG H X. Tailoring the microstructural characteristic and improving the corrosion resistance of extruded dilute Mg-0.5Bi-0.5Sn alloy by microalloying with Mn[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(5): 1656-1668.
- [17] GONG C W, HE X Z, YAN X. Corrosion behavior of Mg-Ca-Zn alloys with high Zn content[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 152: 109952.
- [18] LI C Q, DENG B B, DONG L J, SHI B Q, DONG Y, PENG F, ZHANG Z R. Effect of Zn addition on the corrosion behaviours of as-cast BCC Mg-11Li based alloys in NaCl solution[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 111019.
- [19] FENG Y J, WEI L, CHEN X B, LI M C, CHENG Y F, LI Q. Unexpected cathodic role of $Mg_{41}Sm_5$ phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2019, 159: 108133.
- [20] HU Z, LIU R L, KAIRY S K, LI X, YAN H, BIRBILIS N. Effect of Sm additions on the microstructure and corrosion behavior of magnesium alloy AZ91 [J]. *Corrosion Science*, 2019, 149: 144-152.
- [21] CHEN X R, JIA Y H, LE Q C, NING S C, LI X Q, YU F X. The interaction between in situ grain refiner and ultrasonic treatment and its influence on the mechanical properties of Mg-Sm-Al magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4): 9262-9270.
- [22] YUAN M, HE C, DONG Z H, JIANG B, SONG B, GUO N, LIU T T, GUO S F, PAN F S. Effect of Sm addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-xSm-0.4Zr alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 4814-4827.
- [23] FAN W X, BAI Y, LI G Y, CHANG X Y, HAO H. Enhanced mechanical properties and formability of hot-rolled Mg-Zn-Mn alloy by Ca and Sm alloying[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(4): 1119-1132.
- [24] WANG C L, DAI J C, LIU W C, ZHANG L, WU G H. Effect of Al additions on grain refinement and mechanical properties of Mg-Sm alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 172-179.
- [25] FANG C F, LIU G X, HAO H, WEN Z H, ZHANG X G. Effect of Al addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-5Gd-2.5Y-2Zn alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 347-355.
- [26] RALSTON K D, BIRBILIS N. Effect of grain size on corrosion: A review[J]. *Corrosion*, 2010, 66(7): 075005.
- [27] BAHMANI A, LOTFPOUR M, TAGHIZADEH M, KIM W J. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(10): 2607-2648.
- [28] BAIRAGI D, DULEY P, PALIWAL M, MANDAL S. Influence of second phase precipitates on mechanical and in-vitro corrosion behaviour of Mg-4Zn-0.5Ca-0.8Mn alloy in optimum homogenized conditions [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11 (4): 1343-1366.
- [29] JIANG Q T, LU D Z, CHENG L R, LIU N Z, HOU B R. The corrosion characteristic and mechanism of Mg-5Y-1.5Nd-xZn-0.5Zr ($x=0, 2, 4, 6$ wt.%) alloys in marine atmospheric environment [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024, 12(1): 139-158.