

pH 值对挤压 Mg 合金 AM60 腐蚀的影响 *

曾荣昌 周婉秋 韩恩厚 柯伟

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 观察了挤压 Mg 合金 AM60 在 pH 值分别为 3, 7 和 12 的 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀形貌, 测量了蚀坑的数目和尺寸, 讨论了 pH 值对 AM60 腐蚀的影响和 AlMn 相粒子在腐蚀中的作用, 提出了 AM60 的点蚀模型. 实验表明, 在溶液 pH 值为酸性和中性 (pH=3 或 pH=7) 时, AM60 产生点蚀, 它萌生于与 AlMn 相粒子相邻的 α 相; pH 值为碱性 (pH=12) 时, 产生高 Al 区 (如: AlMn 相和 β 相) 的均匀腐蚀, 呈现蜂窝状腐蚀形貌. pH=7 时, 点蚀坑数目最多.

关键词 Mg 合金 AM60, pH 值, 腐蚀, 机制

中图法分类号 TG174, TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)03-0307-05

EFFECT OF pH VALUES ON AS-EXTRUDED MAGNESIUM ALLOY AM60

ZENG Rongchang, ZHOU Wanqiu, HAN Enhou, KE Wei

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZENG Rongchang, professor, Tel: (023) 68665616, Fax: (023) 68665616,

E-mail: rczeng2001@yahoo.com.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China (No.2001AA331050)

Manuscript received 2004-04-07, in revised form 2004-06-29

ABSTRACT The corrosion morphologies of as-extruded magnesium alloy AM60 in 3.5%NaCl aqueous solutions with pH 3, 7 and 12 were observed, and the number and size of corrosion pits were measured. The effect of pH values on corrosion of AM60 and the role of AlMn particles in corrosion were discussed. A corrosion model of AM60 was put forward. The experimental results indicate that the pitting corrosion occurred in an acidic or neutral 3.5%NaCl aqueous solution, the pits initiated in the α matrix around AlMn particles, whereas Al element was dissolved in the rich-Al areas such as AlMn particles and β phase, and the honeycomb morphology was formed on the surface in alkaline solutions. The number of corrosion pits is most at pH 7.

KEY WORDS magnesium alloy AM60, pH value, corrosion, mechanism

Mg 合金的耐蚀性是人们在其应用中非常关心的一个问题^[1-5]. 当 Mg 在非氧化性的介质中遇到 Cl^- 离子时在其自腐蚀电位 (E_{corr}) 下就会发生点蚀^[4]. 点蚀一般在与中间相粒子 (例如: $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, AlMnFe , Mg_2Cu 以及 Mg_2Si 等) 相邻的部位萌生^[3-9]. 它们往往作为阴极^[3,4], 而相邻的 α -Mg 基体为阳极. 此外, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 在压铸 Mg 合金 AZ91 中还具有双重作用. β 相的作用与其体积分数的大小有关, 它既可以作为腐蚀阴极相加速

腐蚀, 又具有阻碍腐蚀的作用^[6]. 对于压铸 Mg 合金 AM50 和 AM20 的研究^[10] 表明, AlMn 相粒子在腐蚀中为阴极相. Mg 合金的腐蚀还受到自然环境 (如 Cl^- , SO_4^{2-} 和 pH 值等因素) 的影响^[11-14]. Mg 合金 AM60 具有良好的韧性和一定的强度, 在汽车上具有较好的应用前景. 变形 Mg 合金具有比压铸 Mg 合金高得多的力学性能, 因而考虑到环境 (如酸雨) 的影响并结合现有的实验条件, 进行 pH 值对挤压 Mg 合金 AM60 腐蚀影响的研究, 具有重要的意义.

本工作通过对挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中腐蚀形态的观察, 对蚀坑的数量和大小测定, 以及对腐蚀产物的 X 射线衍射分析和电化学参数的测量, 以探讨 AM60 的腐蚀机理.

* 国家高技术研究发展规划资助项目 2001AA331050

收到初稿日期: 2004-04-07, 收到修改稿日期: 2004-06-29

作者简介: 曾荣昌, 男, 1964 年生, 教授, 博士

1 实验方法

本工作所用实验材料为 AM60 挤压板材. 其化学成分 (质量分数, %) 为: Al 5.60—6.40, Mn 0.26—0.50, 余为 Mg. 浸泡实验根据 GB10124-88 进行, 样品尺寸为 26 mm×45 mm, 每组 3 个试样. 试样表面用金相水磨砂纸磨至 1000 号. 腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液, pH 值分别为 3, 7 和 12, 溶液与面积比为 30 mL/cm². pH 值用分析纯级盐酸和氢氧化钠溶液来调节, 浸泡时间为 6 h. 点蚀坑数目是剔除试样边沿蚀孔后的试样 (pH=12 的试样除外) 正、反两面的蚀孔数, 蚀孔尺寸用 30 倍的读数显微镜测量.

利用 Philips ESEM L30 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行腐蚀形貌观察. 利用 Philips PW 1700 X 射线衍射仪 (CuK α) 测定腐蚀产物结构组成. 采用电化学测试技术测量动电位极化曲线及电位 - 时间曲线. 电化学实验用样品的表面尺寸为 1 cm×1 cm, 精磨至 1000 号. 电化学实验使用 EG & G M273, 采用三电极体系: 以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 实验材料为工作电极. 动电位测量电化学参数为: 扫描速度, 1 mV/s; 扫描范围, -1.9—-1.2 V; 延迟时间, 5 min.

2 实验结果

2.1 AM60 腐蚀产物观察与 XRD 分析

挤压 Mg 合金 AM60 的组织由基体 α 相和沿晶界分布的少量 β 相以及一些具有规则形状的等轴含 Mn 粒子组成 (见图 1), 能谱分析 (EDS) 表明, 含 Mn 粒子是 AlMn 相, 其 Al 与 Mn 的原子比为 (1.12—1.15): 1.

图 2 为挤压 Mg 合金 AM60 在 pH 值分别为 3, 7 和 12 的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 6 h 后的腐蚀形貌. 由图可见, 在 pH=12 时仅有少数几个点蚀坑, 有的试样表

面甚至基本没有蚀孔; 而在酸性和中性 NaCl 溶液中, 挤压 Mg 合金 AM60 主要发生点腐蚀.

表 1 给出挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 6 h 后产生的点蚀坑的数量及其平均尺寸. 从表可见, pH=7 时, 点蚀坑短而宽且数目

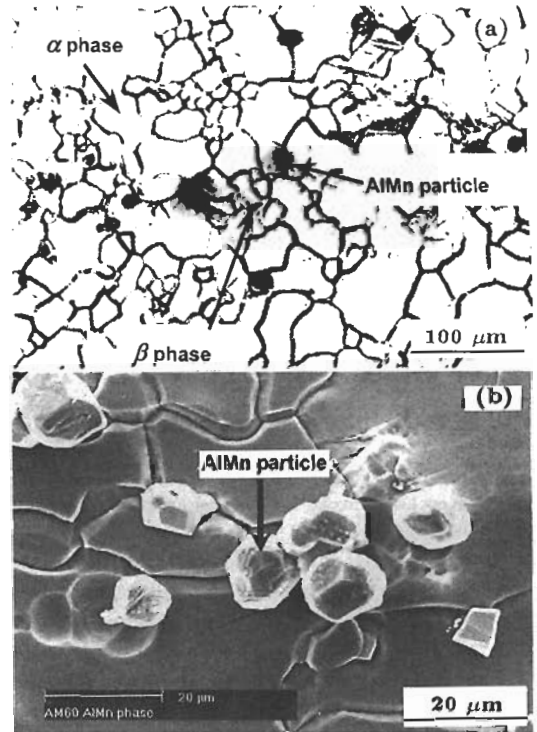


图 1 挤压 Mg 合金 AM60 的组织形貌

Fig.1 Microstructure of as-extruded Mg alloy AM60, consisting of the α -Mg matrix and small amount of β phase along the grain boundaries and black Mn-containing particles with regular shape (a), and SEM micrograph showing Mn-containing particles (AlMn phase indicated by EDS) (b)



图 2 挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 6 h 的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphologies for AM60 immersed in 3.5%NaCl aqueous solution at pH=3 (a), pH=7 (b) and pH=12 (c) for 6 h

表 1 挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5% 溶液中浸泡 6 h 产生的点蚀坑数目和尺寸

Table 1 Number and size of corrosion pits in Mg alloy AM60 immersed in 3.5%NaCl solution for 6 h

pH value	Number of pits 10 ⁴ /m ²	Size of long axis, mm	Size of short axis, mm	Average width, mm	Average area, mm ²	General area, mm ²
3	2.60	1.69	1.17	1.43	1.55	48.30
7	3.30	1.59	1.18	1.38	1.47	57.00
12	0.17	0.86	0.64	0.75	0.43	0.88

最多；pH=3 时，蚀坑长而窄，且点蚀坑的平均尺寸比 pH=7 时的稍大。

图 3a, b 分别为 AM60 在 pH=3 的 3.5%NaCl 溶液中分别浸泡 35 和 95 min 后的腐蚀形貌。从蚀坑的形态看，点蚀萌生部位与 AlMn 相粒子有关。

图 3a 示出点蚀坑萌生于与 AlMn 相粒子相邻的 α 相区域。从图可见，在点蚀坑附近基体产生了许多裂纹。随着时间的延长，与 AlMn 相粒子相邻的 α 相不断被腐蚀。最后，AlMn 相粒子周围的 α 相全部被腐蚀，AlMn 相粒子开始剥落(图 3b)。AM60 在 pH=7 的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 45 min 后的腐蚀形貌与在 pH=3 的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 35 min 后的腐蚀形貌(图 3a) 相似。

图 4 为 AM60 在 pH=12 的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 30 min 后的腐蚀形貌。由图 4a 可看到 AlMn 粒子和 β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$) 的溶解，同时可见 α 晶粒内存在 Al 的成分偏析。Wei 等在研究 AM50H 时也发现 Al 的成分偏析^[10]。因而，在 pH=12 的碱性溶液中，Al 含量较高的区域可能出现 Al 的溶解，以致产生蜂窝状腐蚀形貌(见图 4b)。

图 5 是 AM60 在 pH 值分别为 3, 7 以及 12 的 3.5%NaCl 溶液中长时间(30 h) 浸泡后的腐蚀产物 X 射线衍射分析结果。可见 AM60 在 pH=3 和 pH=7 的溶液中腐蚀产物基本相同，主要是 $Mg(OH)_2$ ；而在 pH=12

的溶液中腐蚀产物很少，主要为 $Al(OH)_3$ ，亦存在 MgO 膜，未见 $Mg(OH)_2$ 衍射峰。

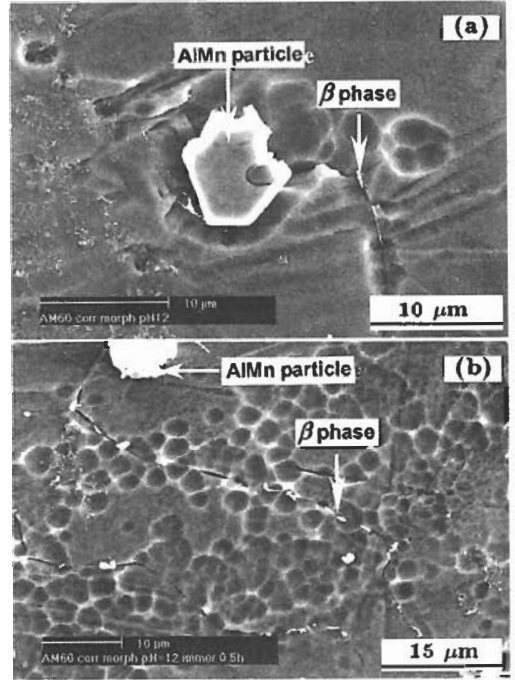


图 4 挤压 Mg 合金 AM60 在 3.5%NaCl 溶液 (pH=12) 中浸泡 30 min 后的腐蚀形貌
Fig.4 Corrosion morphologies for AM60 immersed in 3.5%NaCl aqueous solution at pH=12 for 30 min, AlMn particles and β phase on grain boundaries dissolved (a) and the honeycomb-like areas with higher Al also dissolved (b)

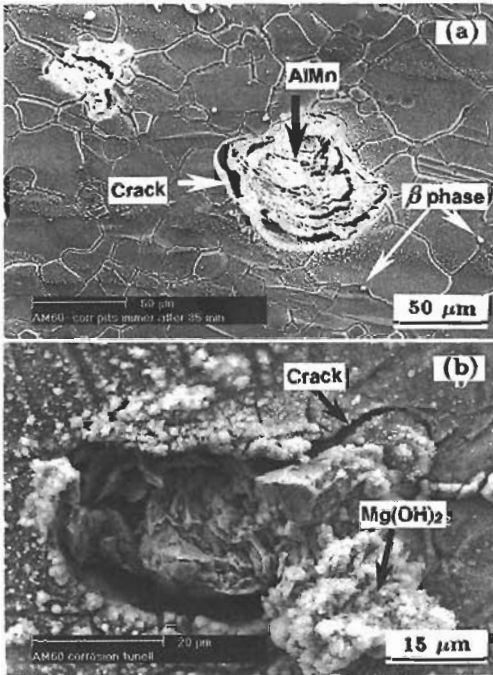


图 3 挤压 Mg 合金 AM60 在 3.5%NaCl 溶液 (pH=3) 中浸泡 35 和 95 min 后的腐蚀形貌
Fig.3 Corrosion morphologies for AM60 immersed in 3.5%NaCl aqueous solution at pH=3 for 35 min (a) and 95 min (b), showing the α -matrix near AlMn particle corroded

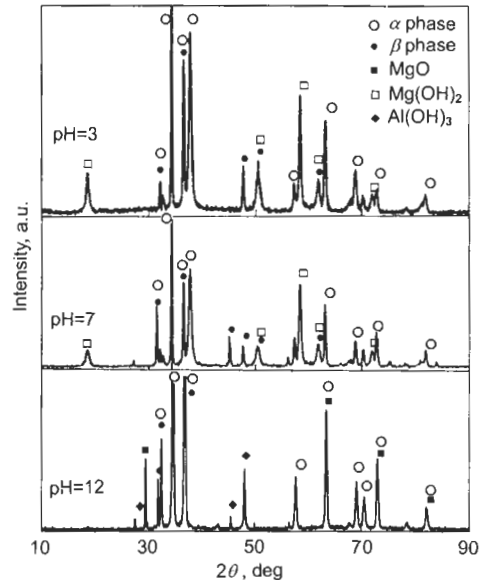


图 5 挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值下的 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of corrosion products for AM60 30 h immersed under different pH conditions

2.2 AM60 的电化学测量

图 6 和表 2 分别为挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线及其电化学参数。可见, pH=12 时, 腐蚀速率最低; pH=3 时, 腐蚀速率最大。但两者的腐蚀速率相差不大。图 7 为 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位与时间曲线。

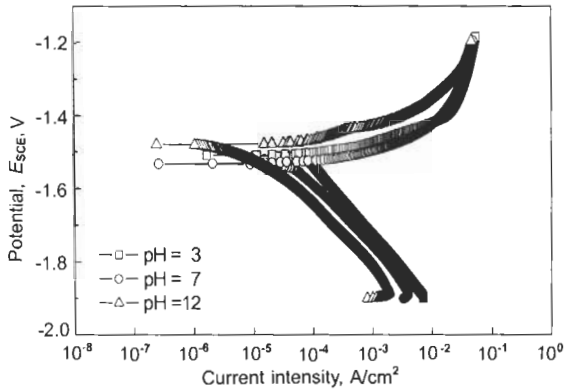


图 6 挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.6 Polarization curves for AM60 in 3.5%NaCl aqueous solution at various pH conditions

表 2 挤压 Mg 合金 AM60 在不同 pH 值的 3.5%NaCl 溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters for AM60 in 3.5%NaCl aqueous solution at various pH values

pH value	E_{corr} V	i_{corr} mA/cm ²	β_c V/dec	Corrosion rate mm/a
3	-1.538	0.29	0.1	261.0
7	-1.536	0.25	0.1	247.0
12	-1.498	0.08	0.1	73.0

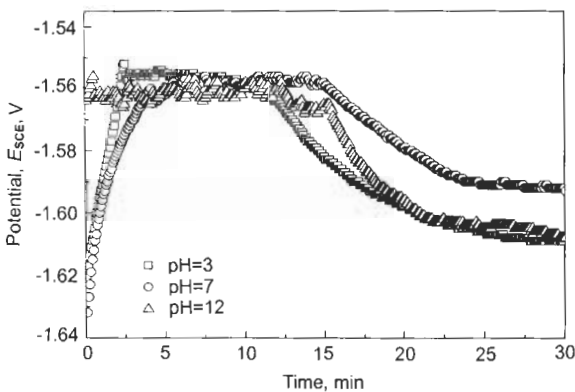


图 7 挤压 Mg 合金 AM60 在 3.5%NaCl 溶液中的电位-时间曲线
Fig.7 Corrosion potential of AM60 as a function of time in 3.5%NaCl aqueous solutions

电位上升至最高点, 相应地表示点蚀萌生前的孕育期; 电位动态维持在某一水平值, 表示氧化膜出现破裂, 点蚀开始产生, 腐蚀与 Mg(OH)₂ 沉淀保持动态平衡; 电位不断下降直到某一稳定值表示阳极面积增加, 腐蚀加剧。由图可见, AM60 在各种 pH 值条件下表面氧化膜破裂, 点蚀萌生孕育时间各不相同。在 pH=3 时, 点蚀萌生的时间较 pH=7 时短; 而在 pH=12 时, 没有出现孕育期。

3 讨论

3.1 AlMn 相和 β 相的作用

挤压 Mg 合金 AM60 的点腐蚀形貌与压铸 Mg 合金 AM50 的腐蚀开裂形貌不同。挤压 Mg 合金 AM60 的腐蚀是从与 AlMn 粒子相邻的基体 α 相区域开始, 产生点蚀坑, 且随时间延长蚀坑不断扩大, 直至 AlMn 粒子脱落。蚀坑分布与 AlMn 粒子的分布有关。然而, 压铸 Mg 合金 AM50 由点蚀开始, 然后形成腐蚀裂纹^[10]。即: 首先在 AlMn 颗粒处形成点蚀坑, 然后发展成腐蚀裂纹, 最后在晶内高 Al 区域或晶界终止。这可能与 AlMn 相粒子的形态和 Al 含量分布的改变有关。挤压 Mg 合金通过加热保温, 挤压后的组织成分比铸态时均匀。铸态的 AlMn 相粒子的形状有两种, 第一种为花状; 第二种为具有规则的、清晰的几何晶体形状 (如等轴或短棒状)^[4]。局部腐蚀主要由第二种形态的 AlMn 相粒子引起。而粒子的短棒状形态在挤压过程中可脆化成更短且更小的颗粒。

实验表明, β 相在挤压 AM60 的腐蚀过程中没有起作用 (既未加速腐蚀, 亦未阻碍腐蚀进行)。这与压铸 Mg 合金 AM50 的情况一致。

3.2 pH 值对腐蚀行为的影响

溶液初始 pH=3 时, 腐蚀速率较初始 pH=7 时快, 溶液 pH 值达到 10.5 的时间较短。一旦蚀坑内或整个溶液的 pH 值达到 10.5, 则 Mg(OH)₂ 就沉积在坑底或试样表面^[15], 从而阻碍蚀坑继续扩展或者新蚀坑萌生。而 pH=7 时, 腐蚀速率较慢, 腐蚀开始至溶液的 pH 值达到饱和 (pH=10.5) 所需要的时间较 pH=3 时长, 使得蚀坑能够得以继续扩展或新的蚀坑得以萌生。所以, pH=7 时, 点蚀坑数目最多。虽然 Al 可在碱性溶液中溶解, 但 Mg 在 pH=12 的碱性溶液中形成了具有保护性的表面膜 Mg(OH)₂ 而未受腐蚀, 因而 AM60 氧化膜 (MgO) 在碱性溶液中基本完好。

Mg 合金表面形成的氧化膜是不连续的, 这为阴离子 (如 Cl⁻) 的吸附提供了场所。实验观察表明, Mg 合金点蚀孔形状为半球状。根据本文以上的实验结果提出 Mg 合金 AM60 的点蚀模型见图 8。该合金的腐蚀过程如下:

- (1) Cl⁻ 离子等阴离子在与 AlMn 相相邻的 α 区域吸附。
- (2) 在自腐蚀电位 (-1.53 V(SCE)), 钝化膜破裂, α 相开始溶解, 形成点蚀核。

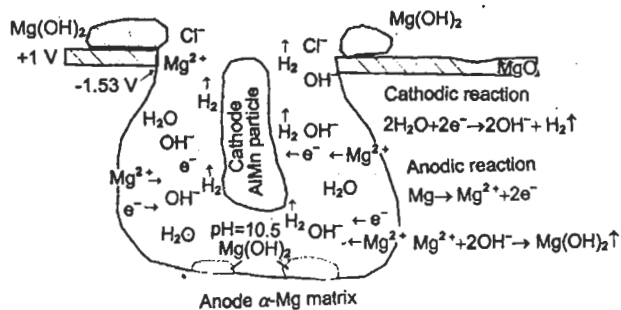


图 8 挤压 Mg 合金 AM60 点蚀模型

Fig.8 Model of pitting corrosion for Mg alloy AM60

(3) 蚀孔内 AlMn 相为阴极相, α 相为阳极相, 发生如下腐蚀反应: 阳极反应, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$; 阴极反应, $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$; 总反应, $\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$.

(4) 在蚀坑内, 产生大量 Mg^{2+} 和 OH^- 离子, 当 $[\text{Mg}^{2+}]$ 达到最大溶解度时, 则形成过饱和溶液, 在蚀坑底部沉积 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 此时, 蚀坑内溶液 pH 值可达到并稳定在 10.5—10.6. 还有一部分 Mg^{2+} 和 OH^- 随 H_2 的析出扩散到蚀坑外, 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀.

4 结论

(1) 挤压 Mg 合金 AM60 中的点蚀在与 AlMn 粒子相邻的 α 相区域萌生.

(2) pH 值对挤压 Mg 合金 AM60 的腐蚀有较大的影响. 在 pH=3 和 pH=7 时, AM60 产生点蚀形貌; 在 pH=12 时, 产生蜂窝状的腐蚀形貌. pH=7 时, 点

蚀坑数量最多; pH=12 时, 点蚀坑数量最少.

感谢北京广灵精华科技有限公司提供 Mg 合金材料.

参考文献

- [1] Emley E F. *Principles of Magnesium Technology*. Oxford: Pergamon Press, 1966: 687
- [2] Froats A, Aune T K, Hawke D, Unsworth W, Hillis J. In: *Metals Handbook*, Vol.13, 9ed., Metals Park, Ohio: ASM, 1987: 740
- [3] Maker G L, Kruger J. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 138
- [4] Song G, Atrens A. *Adv Eng Mater*, 1999; 1(1): 11
- [5] Ghali E. *Mater Sci Forum*, 2000; 350-351: 261
- [6] Song G, Atrens A, Dargusch M. *Corros Sci*, 1999; 41: 249
- [7] Ambat R, Aung N N, Zhou W. *Corros Sci*, 2000; 42: 1433
- [8] Lunder O, Lein J E, Hesjevik S M. *Corrosion*, 1989; 45: 741
- [9] Beldjoudi T, Fiaud C, Robbiola L. *Corrosion*. 1993; 49: 733
- [10] Wei L Y, Westengen H, Aune T K, Albright D. In: Kaplan H I, Hryn J N, Clow B B, eds., *Magnesium Technology 2000*, Warrendale, Pa: TMS, 2000: 153
- [11] Tunold R, Holtan H, Berfe M B H, Lasson A, Hassen R S. *Corros Sci*, 1977; 17: 353
- [12] Ambat R, Aung N N, Zhou W. *J Appl Electrochem*, 2000; 30: 865
- [13] Song G, Atrens A, John ST D, Wu X, Nairn J. *Corros Sci*, 1997; 39: 1981
- [14] Song G, Atrens A, Wu X, Zhang B. *Corros Sci*, 1998; 40: 1769
- [15] Zeng R C. *Ph Dissertation*, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2003 (曾荣昌. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2003)