

AM60 镁合金大气腐蚀及动力学分析

刘东风^{1,2}, 李永刚¹, 卫英慧^{1,3}, 侯利锋¹, 郭春丽¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 太原钢铁集团有限公司技术中心, 山西 太原 030003)

(3. 吕梁学院, 山西 吕梁 033000)

摘要: 研究了铸态和挤压态 AM60 镁合金在太原地区的大气腐蚀行为。试验结果表明铸态合金的腐蚀速率高于挤压态合金。铸态合金中的共晶组织比 α -Mg 更具耐大气腐蚀能力, 但是这导致了共晶相周围的 α -Mg 相腐蚀严重, 且腐蚀产物膜也不均匀, 保护性差。挤压态合金的最大腐蚀深度要远小于铸态合金。挤压态合金的显微组织比铸态更加均匀, 而且不含有共晶组织, 导致挤压态合金表面的腐蚀产物膜更加致密也更具有保护性。挤压变形不会引起 AM60 镁合金大气腐蚀性能的下降。

关键词: AM60 镁合金; 大气腐蚀; 点蚀

中图分类号: TB304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0369-06

镁合金高的比强度、比刚度、良好的铸造性能、阻尼性能、电磁屏蔽性能一直以来受到广大研究者的青睐。作为结构材料, 到目前为止镁合金已经在汽车零部件、飞机零部件、手动工具、电器产品等方面得到成功的应用^[1,2]。与常见的金属材料相比, 镁具有最低的标准电极电位为 $-2.73 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ^[3]。添加合金元素后的镁合金耐蚀性也不足, 常见的 AZ、AM 系镁合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中自腐蚀电位在 $-1.4 \sim -1.6 \text{ V}$, 较差的耐蚀性阻碍了镁合金广泛的应用^[4-6]。在实际生产活动当中镁合金更多的是暴露在大气环境当中, 但是到目前为止针对镁合金在大气环境中暴露腐蚀行为的研究还是较少的。在这些研究当中还有一部分是室内的模拟试验, 虽然室内模拟和实际大气状况有区别, 但是能逐一分辨出大气中常见物质对镁合金腐蚀过程的影响。Lindström 等人^[7]研究了在自制容器中潮湿空气条件下镁合金的腐蚀行为, 模拟环境控制相对湿度为 95%, CO_2 浓度为 0 或 $350 \mu\text{L/L}$, 得出在潮湿的空气中 CO_2 的存在减缓了镁合金的腐蚀速率。林翠^[8]等人采用室内加速的方法研究了铸态 AZ91D 镁合金在模拟含 SO_2 工业污染大气环境中的初期腐蚀行为与机理。结果表明: SO_2 的通入加速了镁合金的腐蚀, 且随着二氧化硫浓度的增加, 镁的腐蚀速率加快。Zhang^[9]等人研究了纯镁在薄液膜条件下的腐蚀行为, 结果表明随着液膜厚度的减少, 腐蚀速度逐渐降低。

并且在薄液膜条件下纯镁腐蚀过程的阴极反应受氢的还原控制, 随着液膜厚度的减少阴极过程受到轻微抑制, 阳极过程减缓明显。

在中国, 镁合金大气腐蚀的研究成果也较少。Xu^[10]等人研究了触变成形镁合金 AZ91D 在兰州大气环境中的腐蚀行为, 表明温度变化是大气腐蚀较室内腐蚀严重的主要原因。Wang^[11]等人对 AZ91D 镁合金在北京大气环境下的腐蚀行为研究表明, AZ91D 具有较好的耐大气腐蚀性能, 腐蚀产物膜对金属有一定的保护性, 有较明显的局部腐蚀特征。长时间大气腐蚀的干湿交替作用使腐蚀产物膜开裂, 并在表面析出晶体并长大, 腐蚀产物以晶体的形态不断长大就更加加剧了局部腐蚀。Zheng^[12]等人在全国 8 个大气试验站对 MB8 镁合金的腐蚀行为研究显示, 镁合金的腐蚀行为和大气污染程度和相对湿度有关。对于镁合金在发展中的重工业城市, 尤其是能源为主导产业的地区研究还基本处于空白状态。本实验的前期研究工作表明 SO_2 是使 AZ91D 镁合金腐蚀速率高于非工业城市的主要原因, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相对腐蚀过程起到阻碍作用^[13]。

在本研究当中, 铸态和挤压态 AM60 镁合金作为试验材料。试验地点在中国山西省太原市, 该地区大气中 SO_2 和可吸入颗粒物 PM_{10} 浓度较高(悬浮颗粒小于 $10 \mu\text{m}$)。研究的主要目的是分析 AM60 镁合金在太原地区的大气腐蚀行为, 其中包括腐蚀速率、腐蚀

收稿日期: 2015-03-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51374151, 51001079, 51208333, 21201129)

作者简介: 刘东风, 男, 1957 年生, 博士, 太原理工大学, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018685, E-mail: liudongfeng_tisco@126.com

产物组成、初期腐蚀形貌的形成机理及对长周期腐蚀过程的影响。同时也研究挤压作为一种细化晶粒提高合金强韧性的方法是否会对镁合金耐蚀性产生影响。这些将有助于镁合金更广泛的应用。

1 实验

实验中采用铸态和挤压态 AM60 镁合金作为实验原料。挤压态 AM60 镁合金的制备是将铸态合金在 400 °C 均匀化处理 12 h, 之后随炉冷, 以减小成分偏析。将均匀化处理的铸态合金加热至 380 °C 时进行挤压, 挤压面积比 32:1, 挤压速度 1.0~1.5 m/min。挤压完成后板材尺寸 80 mm×15 mm。铸态和挤压态 AZ61 合金成分如表 1 所示。

户外暴露实验在中国山西太原市, 测试位置具有典型的能源重工业城市的大气环境, 主要大气污染物为 SO₂ 和可吸入颗粒物 PM₁₀。该地区平均相对湿度较低 (RH 55%), 降雨 pH 较低 (pH=5.4) 呈明显酸性。

大气腐蚀根据国标 GB/T 14165-2008 进行。大气腐蚀试样大小为 20 mm×20 mm×3 mm。用线切割车床将合金加工完成后将试样在砂纸上打磨至 2000#, 之后用丙酮和去离子水清洗。每个试样要称重 (原始质

量, w₀) 并要测量表面积 (S)。将试样安装在木质试样架上, 与水平呈 45°; 方向朝南。每种材料取 7 个平行试样进行暴露实验, 时间分别为 3, 6, 12 月(m)。

户外暴露试验完成后, 腐蚀样品用乙醇清洗并干燥。腐蚀产物的去除用煮沸的铬酸溶液(20% CrO₃ + 1% AgNO₃)浸泡试样 5 min, 之后迅速用去离子水冲洗, 干燥并称重获得样品的最后质量 (w₁), w₀与w₁之差为样品的失重 (Δw)。腐蚀样品的表面形貌用 JSM-6700型扫描电子显微镜(SEM)进行观察, 腐蚀产物的组成用TD-3500型X射线衍射分析仪(XRD)和TENSO R27型红外光谱分析仪(FTIR)进行分析。去除腐蚀产生后样品的粗糙度用TR240型便携式表面粗糙度仪进行分析。测量粗糙度的目的是为了测量点蚀坑的深度。

2 实验结果

2.1 显微组织观察

图 1 所示为铸态和挤压态 AM60 镁合金的显微组织。铸态合金的显微组织由初生 α-Mg 相、片层状共晶 α 和 β-Mg₁₇Al₁₂ 以及 AlMn 相构成。平均晶粒尺寸大约为 200 μm。挤压态合金具有比铸态更细小的晶粒, 均匀化处理和挤压过程使得共晶组织和 β 相回溶

表 1 铸态和挤压态镁合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of the ingot and as-extruded samples (wt%)

Alloy state	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Be	Mg
As-extruded	5.9849	0.0090	0.2772	0.0020	0.0320	0.0013	0.0004	0.0006	Bal.
Ingot	6.1769	0.0024	0.2884	0.0011	0.0323	0.0013	0.0007	0.0006	Bal.

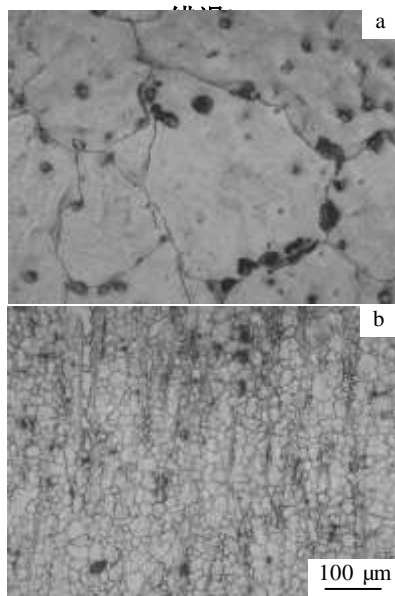


图 1 AM60 镁合金显微组织

Fig.1 Microstructures of AM60 alloy: (a) ingot and (b) as-extruded

消失, AlMn 相仍然存在, 且主要分布在晶界上。晶粒为均匀的等轴晶粒, 尺寸大约为 30 μm。

2.2 失重率测量

样品的腐蚀速率用下式计算:

$$C = (w_0 - w_1) / S \tag{1}$$

在这里 C 是合金在腐蚀期间的失重 (g/m²), w₀ 为原始质量 (g), w₁ 为去除腐蚀产物后质量 (g), S 是表面积 (m²)。

实验中有 3 个平行试样, 因此对于每一组试样的腐蚀速率 C 均有 3 组数据, 包括中间值、最大值和最小值, 如图 2 所示。随着暴露时间的延长, 2 种合金的失重均增加。对于整个试验期间来说, 铸态合金的腐蚀速率始终高于挤压态合金。这可能是由于铸态合金中仅有共晶组织中 β 相含量较高, 虽然该共晶组织本身耐蚀性较好, 但是对于整个试样来说共晶相会作为阴极, 促进周边区域的腐蚀。铸态和挤压态 AM60 镁合金在暴露 12 m 后的腐蚀速率分别为 1.44 和 1.09 g m⁻² a⁻¹。

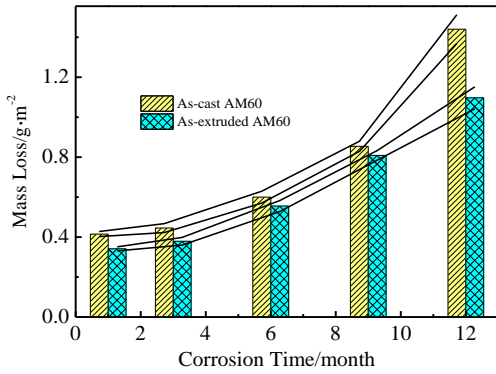


图2 铸态和挤压态AM60镁合金在暴露12 m期间的失重率
Fig.2 Mass loss of the ingot and as-extruded AM60 alloy during exposure for 12 months

2.3 腐蚀形貌观察

通过观察3个腐蚀阶段的腐蚀形貌就可以区别出铸态和挤压态合金大气腐蚀行为的差异。3个阶段分别是暴露腐蚀3, 6和12 m。大气暴露12 m后铸态和挤压态镁合金的腐蚀差异难以用肉眼分辨出来。在太原测试点, 样品颜色变为深灰色, 试样朝上一面沉降有少许的土和灰尘颗粒附着, 试样朝下的一面仅有很细的灰尘附着。这是由于灰尘的粒径集中在1~10 μm, 其表面积很大吸附性强, 吸湿性也很强。这对合金在薄液膜条件下的腐蚀有很大影响。腐蚀时间为3 m时如图3a所示, 铸态AM60合金表面已经出现圆圈状裂纹, 且圆圈裂纹的直径多数在15 μm以下。这和灰尘颗粒的粒径分布一致。且这种直径较大的腐蚀圈内部常有许

裂纹纵横交错(图3a)。铸态AM60腐蚀6 m后形貌如图3b所示, 腐蚀裂纹比3 m的多, 圆圈状裂纹周围开始出现新的裂纹, 且絮状的腐蚀产物也比3 m多。

暴露实验进行到12 m完成后, 铸态合金表面形成一层较为致密的腐蚀产物膜, 如图3c所示, 腐蚀产物膜上有少量不连续的裂纹。同铸态合金一样, 挤压态合金出现明显腐蚀圈裂纹所需的时间也是3 m, 如图3d所示。图3e显示腐蚀进行6 m后腐蚀圈密度大幅增加, 絮状腐蚀产物比3 m也有明显增多。图3f结果表明腐蚀进行到12 m后, 较厚的腐蚀产物膜覆盖在试样表面, 和铸态合金相比腐蚀产物膜的完整性较好, 而且腐蚀裂纹较少, 这在一定程度上会有助于腐蚀产物膜对基体的保护。

暴露实验之后, 铸态和挤压态合金试样表面的腐蚀产物用铬酸去除。去除腐蚀产物的形貌如图4所示。结果表明前3 m的腐蚀过程中点蚀在试样表面的发展呈现随机性。对于铸态合金来说, 随着暴露时间的延长, 腐蚀坑逐渐扩展到试样的整个表面并且逐渐加深。相比之下, 由于挤压态合金主要以等轴的α-Mg晶粒组成, 没有共晶相, 其点蚀坑出现会更具有随机性, 且铸态和挤压态合金在腐蚀的3 m后的点蚀坑直径均为7~12 μm, 超过15 μm的很少, 如图4a和4f所示。和未去产物的形貌类似, 腐蚀进行到6 m时点蚀坑相互连成片。腐蚀进行到12 m时点蚀坑扩展的更大更深, 如图4c中所示, 但是共晶相区域的腐蚀仍然较慢。腐蚀到12 m后铸态以较深的点蚀坑和点蚀坑周围的针状腐蚀坑为主, 挤压态合金以较浅的针状腐蚀坑为主。事实上,

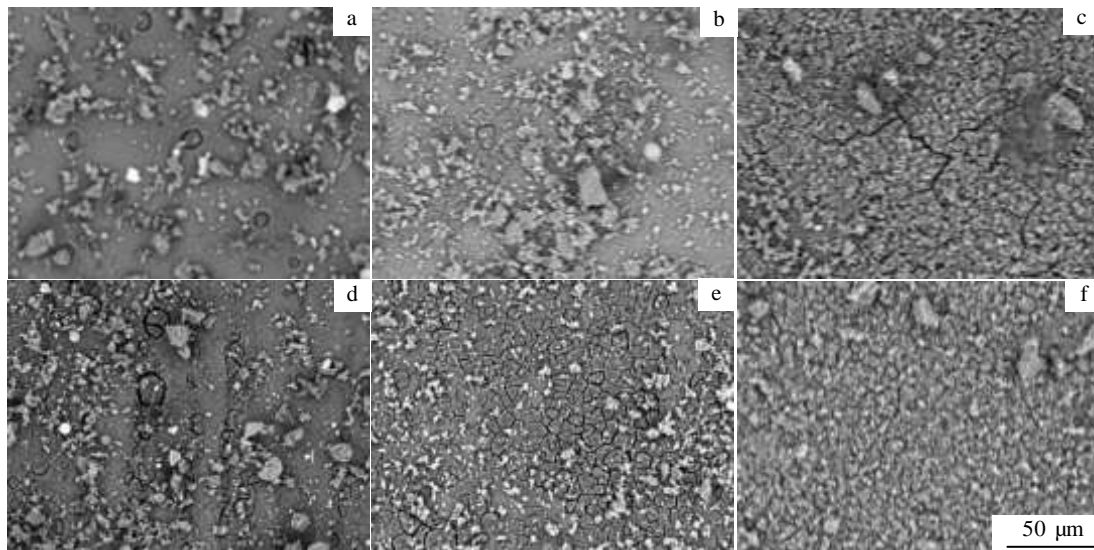


图3 大气腐蚀不同时间试样表面SEM照片

Fig.3 SEM images of the specimen surfaces collected at various time: (a~c) the ingot specimen exposed for 3, 6, and 12 months, respectively; (d~f) the as-extruded specimen exposed for 3, 6, and 12 months, respectively

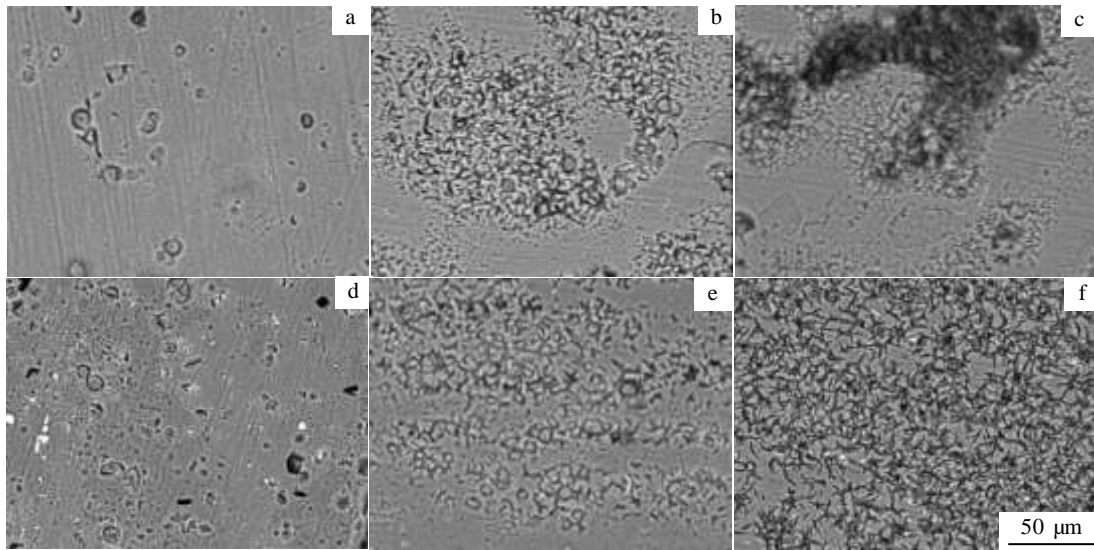


图 4 去除腐蚀产物后试样表面形貌

Fig.4 SEM images of the specimen surfaces after removal of the corrosion products: (a~c) the ingot sample exposed for 3, 6 and 12 months, respectively; (d~f) the as-extruded sample exposed for 3, 6 and 12 months, respectively

腐蚀发生 12 m 后与铸态合金相比挤压态合金的点蚀坑密度要小且点蚀深度要浅。因此，在试验期间内挤压态合金的腐蚀速率要低于铸态合金。在大气腐蚀过程中 AlMn 相的作用较小^[14]，主要是共晶相作为耐蚀相起到阴极作用，促进其周围的 α-Mg 相被腐蚀成较深的腐蚀坑（图 4c）。尽管挤压态合金的晶界较多，但是除 AlMn 相外它几乎呈单相状态所以耐腐蚀性较好，表现为腐蚀均匀、且腐蚀坑较浅。

大气腐蚀 12 m 后铸态和挤压态样品的截面形貌如图 5 所示。铸态合金表面腐蚀深度不均匀，如图 5a 中所示：有的深度可达 27 μm，有的区域腐蚀很轻微，这和图 4c 反应出的结果一致。而挤压态合金的腐蚀深度比较均匀，为 9 μm，没有特别深的腐蚀坑，这和图 4f 的结果一致，说明挤压态合金的腐蚀更加均匀。

3 腐蚀动力学分析

根据 Natesan 的理论^[15]金属材料大气腐蚀失重率服从动力学方程 $C=Kt^n$ ，其中， C 为腐蚀速率， g/m^2 ； t 为暴露时间， m ； K 和 n 为常数。用线性回归的方法将腐蚀速率(C)和腐蚀时间(t)以对数的形式拟合合成双对数曲线： $\log C=\log K+n\log t$ 。

铸态和挤压态合金的线性拟合曲线如图 6 所示。根据 C. Leygraf 和 T. Graedel 的理论^[16]，腐蚀产物膜的保护性与 n 值有关，而初始腐蚀速率和 K 值有关。根据实验结果可知：铸态合金的动力方程 $C_{\text{Ingot}}=0.321t^{0.485}$ ，挤压态合金的为 $C_{\text{extruded}}=0.299t^{0.467}$ 。

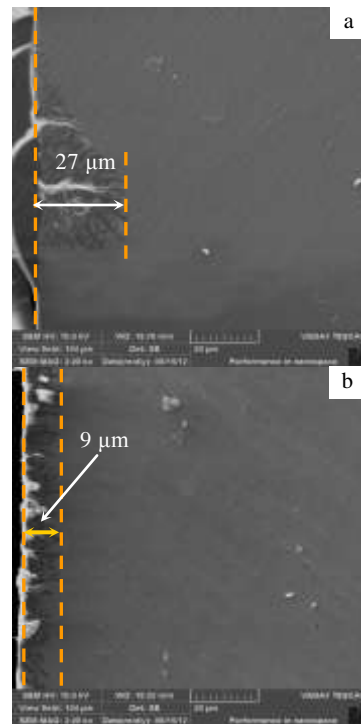


图5 样品截面形貌

Fig.5 Cross-sectional SEM images of the corroded specimen surfaces after 12 months of exposure: (a) the ingot sample and (b) the as-extruded sample

分析数据可以得知铸态合金的 K 值和 n 值均高于挤压态合金。铸态合金的 K 值高于挤压态合金，说

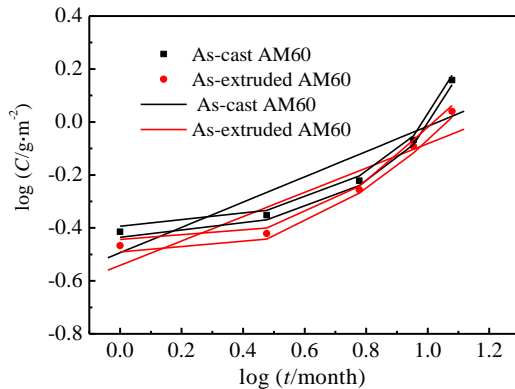


图6 铸态和挤压态合金对数腐蚀速率和对数腐蚀时间的关系

Fig.6 Log corrosion loss as a function of log time for the ingot and the as-extruded samples

明铸态合金的初始腐蚀速率高于挤压态合金。这是由于铸态合金中存在较多的共晶组织,共晶组织中 β 相含量高使其具有良好的耐蚀性,因此它可以作为有效的阴极。挤压态合金的晶粒比铸态合金的小,且有研究表明晶界是阻碍腐蚀的屏障^[17,18],因此铸态试样的初始腐蚀速率要高于挤压态合金。2种合金的 n 值均小于0.5,这意味着腐蚀产物膜均具有一定的保护性。挤压态合金的 n 值略小于铸态的 n 值,这说明挤压态合金表面的腐蚀产物膜具有相对更好的保护性,图3c和图3f可以很好的说明这一点。

4 结 论

1) 铸态和挤压态 AM60 镁合金经大气腐蚀 12 m 后的腐蚀速率分别为 1.44 和 1.09 $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, 是 AZ91D 镁合金腐蚀速率的 23% (铸态) 和 18% (压铸态)。

2) 铸态和挤压态合金腐蚀形貌类似,但最终造成二者腐蚀速率差异的原因是显微组织的不同。铸态合金共晶组织较多,腐蚀发生时形成的腐蚀电池多,同样由于共晶相中的 β 相密集其腐蚀速度较 α 相慢,以至于共晶相上腐蚀产物膜较薄。在冷热交替、尤其是干湿交替的条件下由于膨胀系数的差别引起腐蚀产物膜开裂,降低了腐蚀产物膜的防护性。

3) 挤压这种变形手段可以细化 AM60 镁合金的晶粒,但是不会降低它的耐大气腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Yang L J, Wei Y H, Hou L F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 345
- [2] Wei Y H, Yang L J, Hou L F *et al.* *Engineering Failure Analysis* [J], 2009, 16: 19
- [3] Gao Y, Wang C, Lin Q *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2006, 201(6): 2701
- [4] Cheng Y, Qin T, Wang H *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(3): 517
- [5] Heakal F E, Shehata O S, Tantawy N S. *Corrosion Science*[J], 2012, 56: 86
- [6] Pardo A, Merino M C, Coy A E *et al.* *Corrosion Science*[J], 2008, 50(3): 823
- [7] Lindström R, Johansson L G. *Corrosion Science*[J], 2004, 46(5): 1141
- [8] Lin Cui(林 翠), Li Xiaogang(李晓刚). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(10): 1658
- [9] Zhang T, Chen C, Shao Y *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53: 7921
- [10] Xu Weijun(徐卫军), Ma Ying(马 颖), Lü Weiling(吕维玲) *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2007, 27(1): 31
- [11] Wang Fengping(王凤平), Li Xiaogang(李晓刚), Lin Cui(林 翠) *et al.* *Journal of Chinese society for corrosion and protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2004, 24(6): 345
- [12] Zheng Qifei(郑弃非), Cao Liya(曹莉亚). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 101
- [13] Yang L, Li Y, Wei Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(6): 2011
- [14] Liao J, Hotta M, Motoda S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 71: 53
- [15] Natesan M, Venkatachari G, Palaniswamy N. *Corrosion Science* [J], 2006, 48(12): 3584
- [16] Leygraf C, Graedel T. *Atmospheric Corrosion*[M]. New York: John Wiley and Sons Press, 2000: 72
- [17] Zeng R C, Kainer K U, Blawert C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(13): 4462
- [18] Alvarez-Lopez M, Pereda M D, Valle J A *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1763

Atmospheric Corrosion and Dynamic Analysis of AM60 Mg Alloy

Liu Dongfeng^{1,2}, Li Yonggang¹, Wei Yinghui^{1,3}, Hou Lifeng¹, Guo Chunli¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Technical Center, Taiyuan Iron and Steel Group Co Ltd, Taiyuan 030003, China)

(3. Lüliang University, Lüliang 030003, China)

Abstract: Atmospheric corrosion behavior of cast AM60 Mg alloy and as-extruded AM60 Mg alloy was studied in Taiyuan city of China. The results show that the corrosion rate of the cast alloy is higher than that of the as-extruded alloy. α -Mg-Mg₁₇Al₁₂ eutectics in the cast alloy has better corrosion resistance than α -Mg phase in outdoor atmospheric environment, which causes more serious corrosion of the α -Mg phase nearby eutectics. Besides, the corrosion film on the as-extruded alloy is not uniform with a poor protective effect. The maximum depth of corrosion pit in the as-extruded alloy is smaller than that in the cast alloy. The as-extruded alloy has much uniform microstructures than the cast alloy and does not contain eutectics, which gives rise to a better protection effect of the corrosion film on the surface of the as-extruded alloy. Therefore, extruding process can not lead to a decrease in atmospheric corrosion resistance of AM60 Mg alloy.

Key words: AM60 Mg alloy; atmospheric corrosion; pitting corrosion

Corresponding author: Wei Yinghui, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018685, E-mail: weiyinghui@tyut.edu.cn