

# 海洋大气环境下镁合金腐蚀行为研究进展

周慧敏<sup>1</sup>, 黄须强<sup>1</sup>, 孔令菲<sup>1</sup>, 陈建鑫<sup>1</sup>, 高飞<sup>1</sup>, 刘绍红<sup>1</sup>  
陈民芳<sup>2</sup>, 张晋<sup>3</sup>, 铁镒<sup>3</sup>

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

(3. 大连交通大学 连续挤压教育部工程研究中心, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** 本文综合研究了海洋大气环境下镁合金腐蚀行为的研究进展, 比较分析了各种因素对腐蚀行为的影响, 对当前研究进展进行总结并对未来研究方向进行展望。在海洋大气环境下, 表面薄电解质溶液膜的包裹是镁合金发生电化学腐蚀的主要原因, 且多发生局部腐蚀。相比于内陆大气环境, 海洋大气中含有较多无机盐气溶胶颗粒, 导致点蚀成为主要的局部腐蚀形式。相对湿度的升高会导致薄电解质膜厚度增加, 进而加速整体腐蚀速率。随气温上升, 镁合金的大气腐蚀速率线性增加, 而空气中的 CO<sub>2</sub> 可以抑制 NaCl 对镁合金的侵蚀。该领域未来需更多关注具体使役环境下合金的腐蚀机理, 以及各种环境因素对腐蚀行为的协同作用机制, 以指导海洋用镁合金材料的设计和制备。

**关键词:** 镁合金; 海洋环境; 腐蚀; 大气腐蚀; 局部腐蚀

**中图分类号:** TG172.5; TG146.22

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)04-1170-11

海洋环境对于材料的耐腐蚀性能是最为严酷的自然条件, 金属及其合金在海洋环境下的腐蚀是不可避免的。海洋腐蚀会对经济、环境、安全造成巨大影响, 根据全球腐蚀调查结果, 海洋腐蚀造成的损失约占总腐蚀损失的 1/3<sup>[1]</sup>。海洋环境非常复杂, 通常, 可以从腐蚀的角度将海洋环境沿垂直方向分为 5 个不同的区域: 海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区、海水全浸区和海底泥土区<sup>[2]</sup>。不同区域的环境因素变化很大, 对材料腐蚀行为的影响也不同。其中大气区分为海上大气区和沿岸大气区(距离海岸 < 2 公里), 是许多金属材料设施接触较多的环境介质。相较于内陆大气环境, 海洋大气环境中较高的相对湿度、较高含量的 Cl<sup>-</sup> 盐粒, 为金属及其合金的严重腐蚀提供了条件<sup>[3-5]</sup>。此外, 一些海洋环境更加恶劣的高温、强紫外线照射条件, 以及相对湿度、降雨、温度的变化导致的干湿循环效应, 使得合金的腐蚀行为更加剧烈<sup>[6-7]</sup>。研究表明, 金属材料在海洋大气环境下的腐蚀是一个电化学过程, 大气中的水蒸气附着在金属表面, 并溶解空气中海盐颗粒以及其他可溶性盐, 形成电解质薄膜。

镁合金作为最轻的结构材料, 具有比强度和比刚度、高、弹性模量大、良好的阻尼减震性、极好的铸造性和

优良的导电导热性等优势, 被广泛用于航空航天、军工、汽车、电子和生物材料等领域<sup>[8-9]</sup>。由于我国有 18000 多公里的海滨线, 许多镁合金材料服役于海洋大气环境<sup>[2]</sup>。例如, 镁合金可取代铝合金用于航空器支架结构等零部件以达到轻量化设计, 而一些航天发射场位于沿海地区, 导致镁合金航天器结构材料在发射前暴露于高湿、高盐的环境中<sup>[10]</sup>。沿海机场的某型飞机长期处于海洋大气环境, 使得主起落架刹车装置和主起落架支柱上电动液压开关等典型镁合金构件受到潮湿盐雾环境的侵蚀<sup>[11]</sup>。并且随着国家一系列强国战略的实施, 镁合金材料也逐步应用于海洋装备—海上重要仪器回收装置、定时装置、航海仪器和氢气浮力装置等<sup>[12-13]</sup>。但由于镁合金化学性质较为活泼, 塑性较低易形成表面损伤, 且形成的表面膜对基体的保护性较差, 更加速了镁合金在海洋环境中的腐蚀<sup>[14-17]</sup>。Jönsson 等<sup>[15]</sup>观测到压铸 AZ91D 合金暴露在法国农村和城市大气环境中腐蚀速率分别为 1.8、2.2  $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ , 而在法国大西洋海岸高盐、高湿的大气环境中的腐蚀速率为 4.2  $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ 。Liao 等<sup>[16]</sup>研究了热挤压 AZ31 镁合金在日本海洋和内陆大气环境中的腐蚀行为, 由于相对湿度和 Cl<sup>-</sup> 沉积速率的影响, 合金在内陆城市大气环境中的腐蚀速率 (26.7  $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ ) 是海洋大气环境

收稿日期: 2023-04-15

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2022YFE0126400); 国家自然科学基金 (52171235, 51974083, 52111540263); 辽宁省教育厅基本科研项目 (LJKMZ20220856)

作者简介: 周慧敏, 女, 1998 年生, 硕士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 2100651@stu.neu.edu.cn

( $34.6 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ ) 下的 77%。而崔中雨等<sup>[17]</sup>则将冷轧 AZ31 合金暴露在西沙海洋大气环境下, 合金的平均腐蚀速度为  $11.95 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

近年来, 已有许多科研工作者关注了典型自然环境下镁合金的腐蚀行为, 并取得了大量积极的研究成果。本文旨在对海洋大气环境下镁合金的腐蚀研究进展进行介绍, 以指导海洋用镁合金材料的设计和制备。本文首先介绍了海洋大气下镁合金腐蚀行为的特点, 包括腐蚀过程、腐蚀速率和腐蚀介质 3 个方面; 基于镁合金大气腐蚀研究结果讨论了合金物理化学性质对镁合金耐腐蚀性能的影响; 随后归纳了海洋大气环境因素对镁合金腐蚀行为影响规律; 最终对镁合金海洋大气耐蚀行为的研究方向进行了展望。

# 1 海洋大气环境下镁合金的腐蚀特点

## 1.1 腐蚀过程

当镁合金暴露于大气环境中, 其表面会迅速生成氧化镁。在海洋大气环境较高的相对湿度下, 氧化镁被水化, 生成一层氢氧化镁<sup>[18-19]</sup>。当大气相对湿度超过一定程度时, 空气中水分子会凝结在镁合金表面形成水膜, 并吸附空气中腐蚀性气体和含  $\text{Cl}^-$  的海盐颗粒以及其他可溶性盐, 在合金表面形成一层电解质薄膜<sup>[20-22]</sup>。由于镁合金表面膜不足以阻挡  $\text{Cl}^-$  的侵蚀, 致使合金发生电化学腐蚀, 腐蚀机理如图 1 所示。此时, 镁合金的阳极反应仍为  $\text{Mg}$  的溶解, 而阴极反应是氧还原反应和氢还原反应的共同作用<sup>[17,23]</sup> (图 1c) :

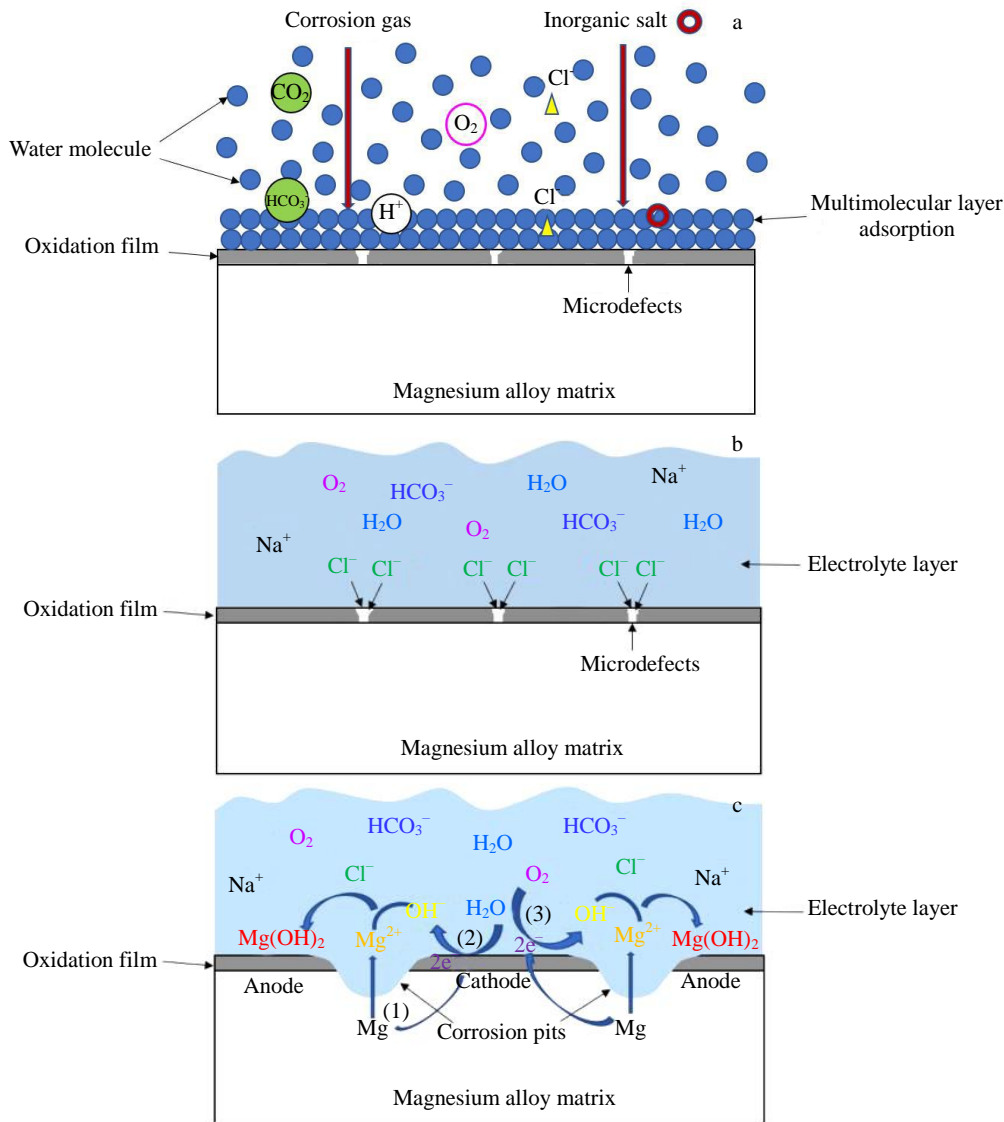


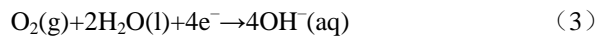
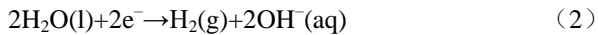
图 1 海洋大气环境下镁合金腐蚀机理示意图

Fig.1 Schematic of the corrosion mechanism of magnesium alloy in marine atmospheric environment: (a) adsorption of water vapor and dissolution of corrosive gas and inorganic salts in water film<sup>[33]</sup>; (b) breakdown of the surface film of magnesium alloy under the attack of  $\text{Cl}^-$ <sup>[24]</sup>; (c) electrochemical reaction on the surface of magnesium alloys<sup>[24]</sup>

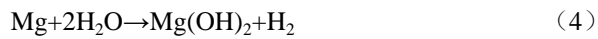
总的阳极反应:



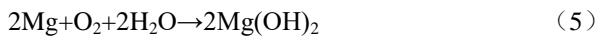
总的阴极反应:



总的电化学反应:



或



在薄电解质膜作用下, 镁合金在海洋大气环境中的初期腐蚀过程以点蚀为主<sup>[24-25]</sup>。薄膜中的氯离子转化  $\text{Mg(OH)}_2$  形成可溶性氯化镁, 破坏腐蚀产物层的致密性并导致发生局部腐蚀, 形成腐蚀坑。凹坑到达临界深度 (约 30  $\mu\text{m}$ ) 将横向长大, 使得临近的凹坑互相合并, 形成更大的凹坑, 最后覆盖整个表面。此外, 镁合金正面 (面朝天空) 和背面的腐蚀坑也有一定的差别<sup>[16,25-26]</sup>。相关学者认为这是由于镁合金正面易受到干湿循环的作用, 凹坑倾向于向深处生长, 而背面不受紫外线照射、降雨等因素的影响或影响较小, 使得合金背面的凹坑深度较小, 数量较少。

镁合金在暴露初期的腐蚀产物层较薄, 没有裂纹, 主要由  $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Mg(OH)}_2$  组成。随时间延长, 产物膜变厚, 6 个月后  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  开始占主要成分<sup>[27]</sup>, 可以阻止  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{Cl}^-$  向基体的扩散, 具有一定的保护性<sup>[28-29]</sup>。当海洋大气被污染时, 腐蚀产物中将会有硫酸盐或亚硫酸盐的出现, 加速镁合金的腐蚀<sup>[30]</sup>。由于  $\text{MgCl}_2$  可溶于薄电解质膜且溶解度较高, 以及雨水的冲刷作用, 因此很难被检测到, 但是郭初蕾等<sup>[26]</sup>以及 Jiang 等<sup>[31]</sup>均在暴露于海洋大气中的镁合金的腐蚀产物中检测到  $\text{MgCl}_2$ 。他们认为这是由于腐蚀产物量比较大, 因此可以检测到  $\text{MgCl}_2$ 。持续暴露一段时间后, 镁合金表面膜将出现裂纹。这是由于干湿交替效应, 水膜连续的形成与蒸发、以及表面膜与基体组成不同引起的

晶格错配, 使膜层和基体之间的界面产生应力, 从而导致表面膜产生裂纹。随表面膜变厚, 裂纹逐渐扩大形成爪状裂纹或龟裂, 可致使表面膜出现分层和脱落现象<sup>[16,26,32]</sup>。液体渗透到裂纹处, 继续腐蚀镁合金基体, 甚至导致腐蚀速率随暴露时间的延长而增大, 加速镁合金的大气腐蚀。

### 1.2 腐蚀速率

海洋大气环境中较高的相对湿度、温度和氯化盐含量是导致镁合金腐蚀速率较快的主要原因。暴露于室外, 较高的湿度和降雨导致腐蚀产物膜不能长时间留在表面, 以及强紫外线照射导致镁合金表面的干湿交替, 将加速镁合金的大气腐蚀速率<sup>[33-34]</sup>。Jiang 等<sup>[31]</sup>将  $\text{Mg-5Y-1.5Nd-4Zn-0.5Zr}$  稀土镁合金暴露在青岛站 (海洋) 和北京站 (内陆)。青岛站的平均相对湿度和平均  $\text{Cl}^-$  沉积速率均高于北京站。6 个月后, 镁合金在北京大气环境下的失重率为 25.6132  $\text{g m}^{-2}$ , 小于在海洋大气环境下的失重率 (34.7079  $\text{g m}^{-2}$ )。表 1 中列举了一些镁合金在海洋大气环境和模拟海洋大气环境中的腐蚀速率。

经研究表明, 金属长周期暴露于大气环境中的腐蚀质量损失随暴露时间的动力学可以由下式描述<sup>[21,35-36]</sup>:

$$C = A t^n \quad (6)$$

对式 (6) 一阶求导可以得到瞬时腐蚀速率:

$$v_i = dC / dt = A n t^{n-1} \quad (7)$$

其中,  $C$  为腐蚀质量损失 ( $\text{g m}^{-2}$ );  $t$  为暴露时间 (a);  $A$  和  $n$  为常数,  $A$  表示第 1 年的腐蚀质量损失,  $n$  反映了腐蚀动力学的特征, 同时可以反应腐蚀产物对基体的保护能力。当  $n > 1$  表示腐蚀是一个加速的过程,  $n = 1$  表示腐蚀速率恒定, 这 2 种情况均表明腐蚀产物对基体没有保护性; 当  $n < 1$  时, 表示腐蚀是一个减速过程, 腐蚀产物膜具有一定保护性, 并且  $n$  值越小, 腐蚀倾向越低。

### 1.3 腐蚀介质

金属在薄电解质液膜 (TEL) 下的腐蚀与浸泡在本体溶液中的腐蚀过程具有一定的相似性, 都是由于腐蚀

表 1 镁合金在海洋大气环境下的腐蚀速率

Table 1 Corrosion rate of magnesium alloy in marine atmospheric environment

Alloy	Processing	Exposure site	Exposure time	Environment/method	Average corrosion products	Corrosion rate/ $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	Ref.
Mg		An island in Xiamen	6 months	70%-75% RH 13-28 °C	$\text{Mg(OH)}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{MgCO}_3$	6.36	[34]
Mg		Laboratory	672 days	95% RH, 22 °C 70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 400 ppm $\text{CO}_2$		239±21	[76]

AZ31	Cold rolling	Xisha islands	4 years	77% RH (average) 27 °C (average) 112.68 mg Cl <sup>-</sup> /(m <sup>2</sup> d)	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O (x=4, 5, 8), Mg(OH) <sub>2</sub>	11.9	[17]
AZ31B	Hot extrusion	Shimizu city in Japan	1 years	60%-85% RH, 10-29 °C 4.2 mg Cl <sup>-</sup> /(m <sup>2</sup> d)	MgCO <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O (x=3, 5), Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, Al(OH) <sub>3</sub>	34.6	[32]
AZ31B	Roll compaction	Shimizu city in Japan	1 years	60%-85% RH, 10-29 °C 4.2 mg Cl <sup>-</sup> /(m <sup>2</sup> d)	MgCO <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O (x=3, 5), Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, Al(OH) <sub>3</sub>	32.6	[32]
AZ31	Casting	Qingdao	1 years	71% RH (average) 12.3 °C (average)		200	[66]
AZ31	Rolling	Wanning	5 years	86% RH (average) 24 °C (average) 6.0 mg SO <sub>2</sub> /(cm <sup>2</sup> d) 12 mg Cl <sup>-</sup> /(cm <sup>2</sup> d)	MgCl <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , MgCO <sub>3</sub> , MgSO <sub>3</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl · 4H <sub>2</sub> O	37.6	[26]
AZ31	Rolling	Qingdao	5 years	67% (average) 13 °C (average) 70.4 mg SO <sub>2</sub> /(cm <sup>2</sup> d) 11 mg Cl <sup>-</sup> /(cm <sup>2</sup> d)	MgCl <sub>2</sub> , MgCO <sub>3</sub> , MgSO <sub>3</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O, Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl · 4H <sub>2</sub> O	13.5	[26]
AM50	Die casting	Atlantic shore in Brest	1 years	12.5 °C, 84% RH	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Mg(OH) <sub>2</sub>	8.8	[15]
AM50	Die casting	Laboratory	672 days	95% RH, 22 °C 70 µg/cm <sup>2</sup> NaCl 400 ppm CO <sub>2</sub>		25±1	[76]
AM60		An island in Xiamen	6 months	70%-75% RH 13-28 °C	Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>	6.93	[34]
AZ91D		An island in Xiamen	6 months	70%-75% RH 13-28 °C	Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>	6.55	[34]
AZ91D	Die casting	Atlantic shore in Brest	1 years	84% RH (average) 12.5 °C (average)	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, Mg(OH) <sub>2</sub>	4.2	[15]
AZ91D	Die casting	Laboratory	4 weeks	95% RH, 22 °C 70 µg/cm <sup>2</sup> NaCl 350 ppm CO <sub>2</sub>	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, Mg(OH) <sub>2</sub>	15	[51]
AZ91D	Casting	Qingdao	1 years	71% RH (average) 12.3 °C (average)	MgCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120	[66]
ZE41		An island in Xiamen	6 months	70%-75% RH 13-28 °C		6.61	[34]
Mg-1.5Nd	Casting	South China Sea	2 years	28-30 °C		51.7	[33]
EW75	Multidirectional forging and extrusion	Qingdao—the western pacific—Qingdao	90 days		MgO, MgCl, Mg(OH) <sub>2</sub>	Extrusion surface 90.3 Cross-section surface 153.7	[67]

性离子的作用,促使金属发生电化学腐蚀<sup>[20,37-38]</sup>。但由于大气环境形成的电解液极薄,二者之间也存在许多不同。最显著的差异是,大气下镁合金的阴极反应是氧还原反应和氢还原反应的共同作用,即与本体溶液中的腐蚀机理存在不同之处。此外,当镁合金试样浸泡在本体溶液中,腐蚀产物更易溶解,对基体的保护性较差。且溶液中的氯离子和钠离子很容易到达表面,形成较强的阴极和阳极位置,更容易产生腐蚀坑,发生严重腐蚀<sup>[39]</sup>。

随降雨和气候等自然因素的变换、与海岸线之间的不同距离,海洋大气区环境的相对湿度、温度会有一些的变化,将导致薄电解液膜的厚度发生相应变化<sup>[19]</sup>。研究发现,铁、铜、铝等合金的初始腐蚀速率均随着薄电解质膜厚度的减小而增加,也均高于在本体溶液中的腐蚀速率<sup>[38,40-44]</sup>。但镁合金却与之相反。一方面是由于镁合金的阴极过程由氢还原反应为主导,大气环境下,阴极反应导致薄电解质膜中局部碱度的增加,有利于形成具有保护性的腐蚀产物层。另一方面,TEL对镁合金阳极过程有一定的抑制作用,会使得镁合金的腐蚀电位升高<sup>[20,45]</sup>。而当液膜厚度降低时,镁合金的腐蚀电流密度会降低、自腐蚀电位将正移,阴极反应和阳极反应均受到抑制,导致腐蚀速率减小<sup>[46-47]</sup>。此外,薄电解液膜的厚度减小可以抑制镁合金表面点蚀的孕育,降低点蚀的成长概率<sup>[48-49]</sup>。而对于纯镁,薄液膜厚度的减小将使点蚀孕育速度减缓,但增大了点蚀的成长概率。由于孕育速度比成长概率对腐蚀过程的影响更显著,最终也导致纯镁腐蚀速率降低<sup>[20,48]</sup>。

对于镁合金,在海洋大气环境下形成的薄电解质膜中主要的腐蚀性离子是 $\text{Cl}^-$ 。 $\text{Cl}^-$ 可以促进薄电解质膜的形成,也可以提高薄膜的导电率,从而促进镁合金表面膜的损坏导致镁合金腐蚀<sup>[50-52]</sup>。而 $\text{CO}_2$ 溶于电解质膜,可以一定程度上抑制 $\text{NaCl}$ 诱导的镁合金腐蚀。此外, $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 溶解于薄电解质膜中电离生成的 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{H}^+$ 等,可以降低液膜的pH值,改变表面的腐蚀化学性质<sup>[37]</sup>。但由于薄电解质液量很小,电解质液膜很薄,离子扩散路径短且没有对流作用等原因,镁合金在腐蚀过程中产生的pH梯度较强烈。

## 2 合金物理化学性质对腐蚀行为的影响

### 2.1 合金化学成分对腐蚀的影响

合金元素可以直接决定镁合金的化学成分,影响合金的相组成和微观结构,进而影响耐腐蚀性能,且不同元素的作用效果不同。在海洋大气环境中,镁合金成分对合金腐蚀的保护机制主要有以下几种:结构优化保护、降低杂质含量、改变表面膜层、提高基体的惰性和细化晶粒等<sup>[53]</sup>。

铝是镁合金中最为重要的元素之一。一方面,铝元素参与镁合金表面膜的形成,使表面膜具有更高的化学稳定性和对基体的保护性<sup>[54-55]</sup>,另一方面,铝分布在金属间化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ( $\beta$ 相)中,其含量和分布影响着 $\beta$ 相的分布和形貌。在关于海洋大气环境下镁合金腐蚀行为的研究中,镁合金的耐大气腐蚀性随Al含量的增加而普遍提高。朱利萍等<sup>[56]</sup>利用失重法测得AZ31、AZ61、AZ80镁合金在海洋大气环境的腐蚀速率分别为0.423、0.280、0.180  $\text{g m}^{-2} \text{month}^{-1}$ 。Merino等<sup>[57]</sup>同样发现盐雾中镁合金的腐蚀速率顺序为 $\text{Mg} > \text{AZ31} > \text{AZ91D} > \text{AZ80}$ 。Feliu等<sup>[58]</sup>在相对湿度为95%的大气环境中得到了相同的结果。并发现镁铝合金中铝含量的增加可以使腐蚀产物中碳酸镁的比例增多、 $\text{MgO}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的降低,AZ80合金表面膜中近50%的Mg原子以碳酸镁的形式出现。同时Feliu认为在潮湿空气中,决定镁合金腐蚀敏感性的是固溶体中的铝含量而不是 $\beta$ 相的分布,因此AZ80合金较AZ91D合金表现出更高的耐腐蚀性能,可归因于AZ91D合金由于凝固速率较高, $\alpha$ -Mg中Al含量较AZ80合金的低。

稀土元素对镁合金耐腐蚀性能的主要影响有:降低杂质元素对镁合金耐腐蚀性的影响<sup>[59]</sup>;参与形成表面膜,从而提高表面膜的保护性、改善表面膜的疏水性<sup>[60-61]</sup>;细化组织,改善第二相的形貌和分布,抑制金属间化合物与基相之间的微电偶<sup>[62-63]</sup>。在海洋大气环境下,稀土元素的加入可显著降低镁合金的腐蚀速率。Arrabal等<sup>[64-65]</sup>研究了高湿大气环境下Nd和Gd对镁合金大气腐蚀中的作用。Nd和Gd的加入可使AM50的耐蚀性提高43%,加入含量为0.5%的Nd,可使AZ91合金的大气腐蚀速率降低70%。稀土元素对镁合金大气腐蚀积极作用有抑制电偶腐蚀,增加表层碳酸盐的比例,使腐蚀产物层的稳定性更高。但是XPS分析表明,腐蚀产物层中没有发现 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的存在。而Jiang等<sup>[33]</sup>研究了 $\text{Mg-xNd}$ ( $x=0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ )二元合金在南海大气环境下的腐蚀行为,2年内合金的平均腐蚀速度分别为83.7、69.2、51.7  $\mu\text{m a}^{-1}$ , $\text{Mg-1.5Nd}$ 合金的耐蚀性优于 $\text{Mg-1.0Nd}$ 合金和 $\text{Mg-0.5Nd}$ 合金。

镁合金中也常加入少量的Ca改善性能。Liao等<sup>[32]</sup>研究了海洋和内陆大气环境下化学成分和微观结构对镁合金大气腐蚀的影响,AM60合金中加入2%的Ca形成了高电位的 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属间相,AMX602的耐蚀性低于AM60合金。

### 2.2 合金微观组织对腐蚀的影响

微观结构对耐腐蚀性的影响首先体现在金属间化合物对合金腐蚀性的作用<sup>[18]</sup>。第二相对镁合金的腐蚀具有双重效应。一方面作为阴极,可加速镁合金的腐蚀速率,起电偶加速效应(图2a),形成如图2b所示的腐蚀形

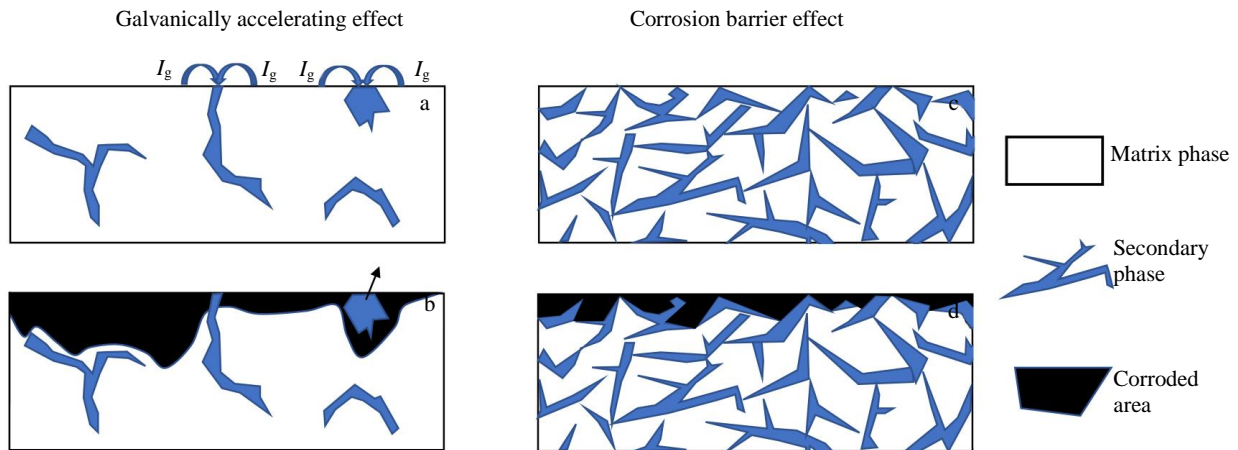


图 2 第二相对镁合金腐蚀的双重效应模型示意图

Fig.2 Schematic diagrams of the dual-effect model of the secondary phase on the corrosion of Mg alloy<sup>[19]</sup>: (a) distribution of a small amount of discontinuous secondary phase in a magnesium alloy; (b) corrosion damage of a magnesium alloy with a small amount of discontinuous secondary phase; (c) distribution of a large amount of discontinuous secondary phase in a magnesium alloy; (d) corrosion damage of a magnesium alloy with a large amount of discontinuous secondary phase

貌; 另一方面, 第二相含量较多时, 作为连续相分布在基体之间, 可作为屏障抑制进一步腐蚀, 如图 2c、2d 所示<sup>[19]</sup>。李晋英等<sup>[66]</sup>研究了 AZ91D 合金在青岛海洋大气中的腐蚀行为, 大量连续网状分布的  $\beta$  相使 AZ91D 合金具有良好的耐大气腐蚀性能。Jönsson 等<sup>[15]</sup>则分析研究了 Al-Mn 颗粒对暴露于海洋大气中 AZ91D 镁合金的作用。研究发现虽然 Al-Mn 相具有最高的电位, 但由于周围分布有共晶  $\alpha$ - $\beta$ -相, 驱动力不足, Al-Mn 相周围并没有发生腐蚀现象, 认为早期大气腐蚀时期 Al-Mn 颗粒起次要作用。

成形工艺可以影响第二相的数量、形态和分布。Jiang 等<sup>[67]</sup>研究了挤压 EW75 合金在科考船上的海洋航行腐蚀行为。由于挤压合金表面的晶体取向和析出相的分布呈现出各向异性, 影响表面膜的分布, 促使镁合金的耐蚀性能表现为各向异性, EW75 合金挤压面和横截面的平均失重率分别为 90.3 和 153.7 mm a<sup>-1</sup>。Esmaily 等<sup>[68-69]</sup>使用了流变铸造 (RC) 和高压压铸 (HPDC) 2 种工艺制备 AZ91D 和 AM50 合金, 并对比了 RH=95% 大气条件下 2 种工艺制备的合金在微观组织和耐蚀性方面的差异。发现 HPDC 合金中较为分散、细小的  $\beta$  相导致合金中形成了大量的微电偶。而 RC 合金中  $\beta$  相连续且呈网状分布, 可在腐蚀后期起腐蚀屏障的作用。因此 RC 合金表现出更好的耐大气腐蚀性能。

合金微观结构对耐蚀性的影响还体现在晶粒尺寸对耐蚀性的影响。众所周知, 晶粒细化可以改善合金的性能<sup>[32,70-74]</sup>, 包括耐蚀性能。Liao 等<sup>[16]</sup>对比了不同晶

粒尺寸的 AZ31 合金在海洋和城市大气环境的耐蚀性, 观察到晶粒细化可以通过降低表面膜的开裂趋向, 提高镁合金的耐蚀性, 即 AZ31 合金的腐蚀速率与晶粒尺寸呈负线性关系, 而这种关系在城市大气环境中比海洋环境中更加显著。Yang 等<sup>[75]</sup>同样认为相较于铸态 AZ91D 镁合金, 高压压铸 AZ91D 镁合金中更细的晶粒是降低其大气腐蚀速率的重要原因。

### 3 海洋大气环境对腐蚀行为的影响

镁合金的腐蚀过程受多种因素的影响和制约, 其耐蚀性能主要取决于合金自身的化学成分、相组成与微观结构, 同时还受到环境介质的影响<sup>[18]</sup>。大气环境参数包括相对湿度、侵蚀性离子 (氯化物) 浓度、气体成分和环境温度等因素。

#### 3.1 相对湿度

相对湿度 (RH) 是影响材料腐蚀的重要因素。当相对湿度足够低时, 即使环境中 NaCl 的含量较高时, 材料的腐蚀速率也能显著降低<sup>[76]</sup>。当环境的相对湿度高于临界相对湿度时, 材料表面将形成水膜, 进而溶解空气中的介质形成电解质液膜, 发生电化学腐蚀。且相对湿度越高, 形成的电解质液膜越厚, 合金的腐蚀速率就会越高<sup>[19,77]</sup>。LeBozec 等<sup>[52]</sup>利用模拟实验将 AZ91D 合金和 AM50 合金暴露在 RH=75%、85%、95% 的大气下, 随相对湿度的增加, 镁合金腐蚀速率显著上升。Yu 等<sup>[34]</sup>对比了内陆站点和岛屿环境对合金腐蚀速率的影响, 海岛上的 RH (70%~75%) 大于内陆环境下 (65%), 结



果为暴露在岛上的试样的腐蚀速度较高。

### 3.2 温度

大气环境下, 金属及其合金的腐蚀速率与温度的关系较为复杂<sup>[19]</sup>。温度可以通过影响金属表面的水量, 改变薄电解质液膜的厚度和性质<sup>[78]</sup>; 较高的温度将降低氧在薄电解质液膜中的溶解度, 但可以增加氧和  $\text{Cl}^-$  在液膜中的扩散与传输<sup>[79]</sup>; 环境温度的变化也可以影响材料的自腐蚀电位和动力学, 进而影响耐腐蚀性能。LeBozec 等<sup>[52]</sup>发现在 25~35 °C 范围内, AZ91D 和 AM50 的大气腐蚀速率随温度的上升而增加。当温度从 25 °C 上升到 35 °C 时, 镁合金的平均腐蚀速率提高了约 30%, 主要原因是温度的升高使得镁合金的腐蚀动力学增强。Esmaily 等<sup>[80]</sup>观察到 NaCl 诱导的 AM50 合金的大气腐蚀与温度呈强烈的正相关关系, 二氧化碳存在时, 这种关系尤为强烈。相比之下, 99.97% 的 Mg 没有表现出强烈的温度依赖性。作者初步把这种温度依赖性归因于铝含量。

### 3.3 大气成分

海洋大气中含有丰富的海洋气溶胶颗粒, 这是海洋大气的典型特征<sup>[81]</sup>。除此之外, 大气的主要成分是  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$ , 以及少量的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等气体。其中氮气对镁合金腐蚀的影响不是很大,  $\text{O}_2$  参与了镁合金大气腐蚀的阴极反应, 被认为理论上可以加速大气腐蚀速率, 但还没有被实验观察到<sup>[19]</sup>。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  通过影响电解质液膜的形成和 pH 值, 从而参与镁合金的腐蚀过程。

#### 3.3.1 氯化物

由于大气中  $\text{Cl}^-$  的侵蚀作用, 可使镁合金表面发生局部腐蚀, 即使是在相对温和的温度和湿度条件下, 材料表面的腐蚀也要比在具有强烈温度和湿度条件的无盐环境中的腐蚀更严重<sup>[76]</sup>。此外, 薄电解质液膜的导电率与  $\text{Cl}^-$  的浓度存在正相关关系<sup>[52,82]</sup>, 因此镁合金的腐蚀速率也会随着大气环境中氯化物浓度增加而增加。且盐溶液的水汽压也较低, 在相同温度下, 盐溶液的临界相对湿度比纯水低, 更易于形成电解质液膜<sup>[23]</sup>。例如, 室温下, 空气中存在 NaCl 时, 当  $\text{RH}>76\%$ , 镁合金表面就会出现薄液膜。

而海洋大气中氯化物的浓度是一个与大气中海洋气溶胶的数量有关的参数<sup>[35,81]</sup>。海洋气溶胶是由海水鼓泡运动产生的大量海盐气溶胶(氯化物混合物)粒子, 并在风力的作用下进行输送和传播, 直径较小的颗粒( $<10 \mu\text{m}$ )可在空气中传播数百公里而不沉积。海洋大气中氯化物浓度随海岸线距离的变化如图 3 所示, 可以看出盐度变化范围很广, 并呈现指数关系<sup>[4]</sup>:

$$Y = 78288.23 \exp(-X / 91.34) + 108.40 \quad (8)$$

式中,  $Y$  表示为大气盐度 ( $\text{mg Cl}^-/(\text{m}^2 \text{d})$ ),  $X$  为海岸线距离 (m)。

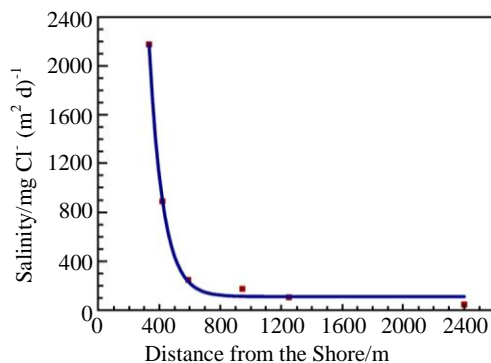


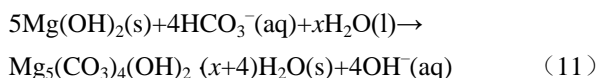
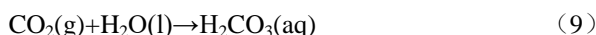
图 3 大气盐度随海岸线距离的变化

Fig.3 Variation in atmospheric salinity with distance from the shore<sup>[4,81]</sup>

因此在气溶胶颗粒含量丰富的海洋大气环境下, 镁合金表面形成的电解质液膜将含有较高浓度的  $\text{Cl}^-$ , 使得镁合金迅速腐蚀。例如, Jönsson 等<sup>[15]</sup>将 AZ91D 合金暴露在海洋、城市和农村大气环境下, 镁合金的平均腐蚀速率为 4.2、2.2 和  $1.8 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ 。此外, Cui 等<sup>[24]</sup>发现, 在海洋大气中, 由于环境温度、气候季节等因素变化, AZ31 的腐蚀速率会随着氯离子沉积速率的变化而明显波动, 出现一种“逆向现象(reverse phenomenon)”, 即在一定时期内平均腐蚀速率先增大, 后减小, 然后又突然增大。

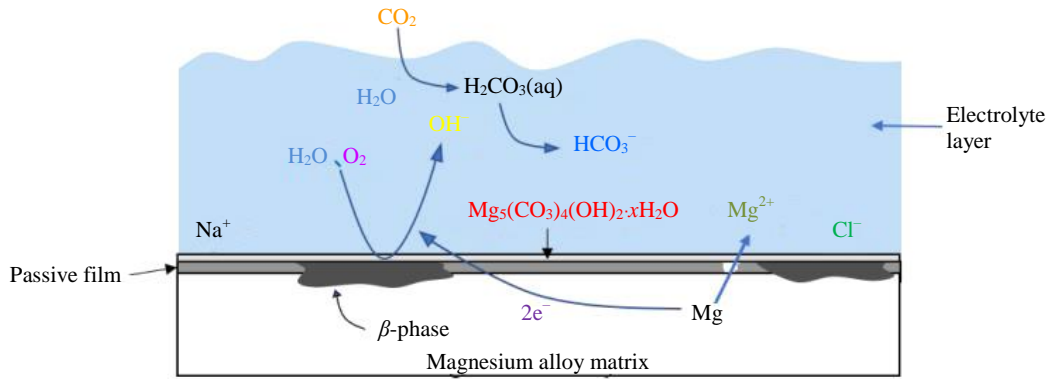
#### 3.3.2 二氧化碳

镁铝合金在 NaCl 和二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 同时存在的高湿大气环境中的腐蚀机理如图 4 所示<sup>[68]</sup>。存在  $\text{CO}_2$  的情况下, 置于潮湿大气环境中的镁合金表面可以形成较厚的碱式碳酸镁腐蚀层 ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), 反应如下:



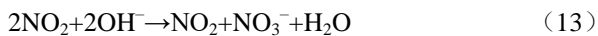
这种腐蚀产物膜可以抑制阳极和阴极过程, 降低镁合金的腐蚀速率<sup>[28]</sup>。崔中雨等<sup>[17]</sup>对长期暴露在西沙海洋大气环境下的 AZ31 镁合金的腐蚀产物进行了分析, 发现外层的腐蚀产物主要成分为  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=4, 5, 8$ ), 可以阻挡  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{Cl}^-$  向内部的传输。

Jönsson 等<sup>[29]</sup>也发现在 95% RH 的大气环境中  $\text{CO}_2$  可以抑制由 NaCl 诱导的 AM50 镁合金的大气腐蚀, 这和 Shahabi-Navid 等<sup>[37]</sup>结果相一致。 $\text{CO}_2$  溶于薄电解液一方面形成具有保护性的碳酸盐腐蚀产物层, 同时中和阴极反应产生的  $\text{OH}^-$  从而抑制 pH 值增大, 稳定含氧化铝的钝化膜, 使得 AM50 合金在无  $\text{CO}_2$  氛围下的大气腐蚀速率是存在  $\text{CO}_2$  时的 6~7 倍。

图4 镁铝合金在NaCl、CO<sub>2</sub>存在的潮湿环境中的腐蚀示意图Fig.4 Schematic illustration of the corrosion of Mg-Al alloys in humid air with the presence of NaCl and ambient level of CO<sub>2</sub><sup>[68]</sup>

### 3.3.3 二氧化硫

海洋大气中的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)溶于薄电解质膜,使得液膜中产生具有腐蚀性的HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,腐蚀产物层中不具有保护作用的亚硫酸镁或硫酸镁,将导致镁合金的腐蚀速率上升<sup>[75,83]</sup>。研究表明,在工业污染严重的地区镁合金腐蚀速率是正常地区的2倍。Esmaily等<sup>[30]</sup>发现,在60%RH大气环境中,微量的O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>显著增加了镁合金表面SO<sub>2</sub>沉积速率和由SO<sub>2</sub>沉积诱导的腐蚀速率,这是由于O<sub>3</sub>和NO<sub>2</sub>作为阴极去极化剂,为镁合金的腐蚀提供了阴极电流,增加了阴极活性,反应如下:



郭初蕾等<sup>[26]</sup>利用拟合函数得到了长期暴露在青岛站(海洋-工业环境)和万宁站(海洋大气环境)中的AZ31镁合金的腐蚀质量损失与时间的动力曲线,结果为青岛站的 $n$ 值为0.562,低于万宁站的 $n$ 值(0.775),说明暴露在青岛环境中得到的腐蚀产物膜对基体的保护作用比在万宁站的更强。出现这种结果的原因是合金在大气环境下的腐蚀是各种因素的协同作用效果,这种作用效果远大于单一因素的作用。

### 3.4 其他因素

在热带海洋环境地区,强烈的紫外线照射可使暴露在室外大气中的金属表面温度高达60℃<sup>[84]</sup>。紫外线照射可促进氧气分解,加速氧化物的形成,进而提高银的腐蚀速率<sup>[85]</sup>。紫外线照射也可在一定程度上加速锌和碳钢的腐蚀速度<sup>[86-87]</sup>。但紫外线照射对镁合金腐蚀行为的影响研究还鲜见报道。

雾霾颗粒PM<sub>2.5</sub>中的水溶性无机离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)以NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的形式存在<sup>[88]</sup>。在海洋大气高盐、高湿环境下,由于雾霾颗粒的影响,材料表面容易形成Cl<sup>-</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>共存的耦合腐蚀环境,从而影响金属的腐蚀行为。Cui等<sup>[89]</sup>就发现在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>共存环境下,特定浓度区间的耦合环境可促使镁合金发生“类自催化点蚀”。

## 4 总结与展望

大气中镁合金的电化学腐蚀是由表面沉积的薄电解质液膜引起的,易受环境因素的影响,而海洋大气恶劣的高盐、高湿、高温环境促使镁合金发生严重腐蚀。含有丰富的海洋气溶胶颗粒是海洋大气典型的环境特征,可使空气含有高浓度的氯化物,导致镁合金发生严重腐蚀。海洋大气较高的相对湿度(年平均RH可高于70%)可通过增加薄电解质液膜的厚度,增大镁合金的大气腐蚀速率。且镁合金的大气腐蚀速率与温度表现出强烈的线性关系,当温度从25℃上升到35℃时,镁合金的大气腐蚀速率可增加30%左右。空气中的CO<sub>2</sub>可通过形成具有保护性的Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O腐蚀产物,在一定程度上抑制镁合金在海洋大气环境下的腐蚀行为。

为了提高海洋大气环境下镁合金的耐蚀性,指导海洋环境用镁合金材料的设计和制备,今后的研究可以从以下几个方向出发:

1) 深入研究镁合金在海洋大气环境下的腐蚀机理。由于镁合金在大气环境下的腐蚀过程是在薄电解质膜包覆下发生的,不能根据浸泡在主体溶液中得到的规律进行推导。例如,氧浓度对镁合金在海洋大气环境下腐蚀的影响作用。

2) 完整揭示镁合金物理化学性质对海洋大气环境下腐蚀行为的影响。虽然已有许多关于镁合金耐蚀性的研究,但仍然无法仅通过调控合金化学成分和微观组织使



其具有良好的耐蚀性。

3)进一步探索海洋大气环境因素对镁合金耐腐蚀性能的影响规律。实际大气环境下,各种环境介质是协同作用在镁合金的腐蚀过程中,而现有室内的模拟腐蚀实验不能真实体现海洋大气环境下镁合金的腐蚀过程,因此需要进一步系统研究海洋大气环境因素与镁合金腐蚀行为之间的关系,建立更适合的实验室腐蚀模拟条件以指导海洋环境镁合金材料的设计。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Z Q, Zhou Z Y, Xu W C *et al. Environmental Science and Pollution Research*[J], 2021, 28(39): 54403
- [2] Hou Baorong(侯保荣), Zhang Dun(张盾), Wang Peng(王鹏) *et al. Bulletin of Chinese Academy of Sciences(中国科学院院刊)*[J], 2016, 31(12): 1326
- [3] Cui Z Y, Li X G, Xiao K *et al. Corrosion Engineering Science and Technology*[J], 2015, 50(6): 438
- [4] Alcántara J, Chico B, Dáz I *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 97: 74
- [5] Castañó J G, Botero C A, Restrepo A H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(1): 216
- [6] Liu Yuwei(刘雨薇), Zhao Hongtao(赵洪涛), Wang Zhenyao(王振尧) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2020, 56(9): 1247
- [7] Liu Y W, Liu M R, Lu X *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 277(10): 124962
- [8] Tie D, Guan R G, Guo N *et al. Metals*[J], 2015, 5(2): 648
- [9] Guan R G, Tie D, Li Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 738: 31
- [10] Yuan Yong(袁勇), Chen Hui(陈辉), Hu Zhenyu(胡震宇) *et al. Spacecraft Environment Engineering*[J], 2019, 36(1): 61
- [11] Zhu Rongxia(朱绒霞), Ma Kangmin(马康民), Xu Kewei(徐可为). *Light Metals(轻金属)*[J], 2004, (6): 39
- [12] Li Yunhao(李昀昊). *World Nonferrous Metals(世界有色金属)*[J], 2019, (12): 149
- [13] Wu Xuepeng(吴学鹏), Wang Bo(王波). *Precise Manufacturing & Automation(精密制造与自动化)*[J], 2019(1): 1
- [14] Tie D, Zhang B Y, Yan L F *et al. Crystals*[J], 2019, 9(12): 10
- [15] Jansson M, Persson D, Leygraf C. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(5): 1406
- [16] Liao J S, Hotta M, Motoda S *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 71: 53
- [17] Cui Zhongyu(崔中雨), Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*[J], 2014, 36(3): 339
- [18] Song Guangling(宋光铃). *Corrosion and Protection of Magnesium Alloys(镁合金腐蚀与防护)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [19] Liu H G, Cao F Y, Song G L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(9): 2003
- [20] Zhang T, Chen C M, Shao Y W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(27): 7921
- [21] Yang X K, Zhang L W, Zhang S Y *et al. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2017, 68(5): 529
- [22] Ma Y T, Li Y, Wang F H. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(5): 997
- [23] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 89: 92
- [24] Cui Z Y, Li X G, Xiao K *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 76: 243
- [25] Cui Z Y, Li X G, Xiao K *et al. Corrosion Engineering Science and Technology*[J], 2014, 49(5): 363
- [26] Guo Chulei(郭初蕾), Zheng Qifei(郑弃非), Zhao Yuehong(赵月红) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2013, 37(1): 21
- [27] Cui Zhongyu(崔中雨), Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳) *et al. Proceedings of the 2012 Annual Academic Conference of the Chinese Committee on Corrosion Electrochemistry(中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2012 学术年会)*[C]. Chengdu: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012: 104
- [28] Lindström R, Johansson L G, Thompson G E *et al. Corrosion Science*[J], 2004, 46(5): 1141
- [29] Jansson M, Persson D, Thierry D. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(3): 1540
- [30] Esmaily M, Blücher D B, Lindström R W *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(6): C260
- [31] Jiang Q T, Zhang K, Li X G *et al. Corrosion Engineering Science and Technology*[J], 2014, 49(7): 651
- [32] Liao J, Hotta M. *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 353
- [33] Jiang Q T, Lu D Z, Wang N *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(1): 292
- [34] Yu R H, Cao F Y, Zhao C *et al. Corrosion Engineering Science and Technology*[J], 2020, 55(8): 609
- [35] Corvo F, Perez T, Dzib L R *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(1): 220
- [36] Man C, Dong C F, Wang L *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 163: 108274
- [37] Shahabi-Navid M, Esmaily M, Svensson J E *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(6): C277

- [38] Liao X N, Cao F H, Zheng L Y *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3289
- [39] Song W W, Martin H J, Hicks A *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 78: 353
- [40] Liao X N, Cao F H, Chen A N *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(5): 1239
- [41] Wang H P, Ding S C, Zhu J *et al. Journal of Central South University*[J], 2015, 22(3): 806
- [42] Cheng X Q, Luo H, Xiao K *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(9): 8006
- [43] Cheng Y L, Zhang Z, Cao F H *et al. Corrosion Science*[J], 2004, 46(7): 1649
- [44] Zhou H R, Li X G, Ma J *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2009, 162(1): 1
- [45] Nie L L, Zhao X, Liu P *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2019, 14(3): 3095
- [46] Nie Linlin(聂林林). *Corrosion Behavior of Pure Magnesium AZ91D and ZE41 Magnesium Alloy Under Thin Electrolyte Layer Based on in Situ and Nondestructive Electrochemical Techniques*(基于原位无损的电化学技术对纯镁和镁合金 AZ91D 及 ZE41 薄液膜腐蚀行为研究)[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2016
- [47] Liu W J, Cao F H, Chen A N *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 627
- [48] Chen Chongmu(陈崇木). *Study of the Corrosion Behavior of Pure Magnesium and Magnesium Alloys Under Thin Electrolyte Layers*(镁及镁合金薄液膜下腐蚀行为研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009
- [49] Chen C, Zhang T, Meng G *et al. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2010, 61(5): 388
- [50] Lin C, Li X G. *Rare Metals*[J], 2006, 25(2): 190
- [51] Lindström R, Johansson L G, Svensson J E. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2003, 54(8): 587
- [52] LeBozec N, Jönsson M, Thierry D. *Corrosion*[J], 2004, 60(4): 356
- [53] Yin Ming(阴明), Sun Junli(孙俊丽), Bao Tongyao(鲍同尧) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(12): 28
- [54] Esmaily M, Blücher D B, Svensson J E *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 115: 91
- [55] Feliu S, Merino M C, Arrabal R *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2009, 41(3): 143
- [56] Zhu Liping(朱利萍), Gong Pei(龚沛), Lu Chuang(鲁闯) *et al. Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2014, 35(9): 912
- [57] Merino M C, Pardo A, Arrabal R *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(5): 1696
- [58] Feliu S, Pardo A, Merino M C *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(7): 4102
- [59] Kim J I, Nguyen H N, You B S *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162(15): 355
- [60] Jin W H, Wu G S, Feng H Q *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 94: 142
- [61] Takenaka T, Ono T, Narazaki Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(1): 117
- [62] Wu G H, Fan Y, Gao H T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 408(1-2): 255
- [63] Liang M J, Liu H, Wu C *et al. Advanced Composites and Hybrid Materials*[J], 2022, 5(2): 1460
- [64] Arrabal R, Matykina E, Pardo A *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 55: 351
- [65] Arrabal R, Mingo B, Pardo A *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 97: 38
- [66] LI Jinying(李晋英), Xia Lanting(夏兰廷), Wang Rongfeng(王荣峰). *China Foundry Machinery & Technology*(中国铸造装备与技术)[J], 2009(3): 44
- [67] Jiang Q T, Lu D Z, Cheng L R *et al. Npj Materials Degradation*[J], 2022, 6(1): 28
- [68] Esmaily M, Mortazavi N, Svensson J E *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(7): C311
- [69] Esmaily M, Mortazavi N, Shahabi-Navid M *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(3): C85
- [70] Aung N N, Zhou W. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 589
- [71] He Longchao, Jing Lei, Yu Sen *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(2): 484
- [72] Zhou Canxu(周灿旭), Liu Yuan(刘源). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 637
- [73] Wang Yujiao, Zhang Yun, Jiang Haitao *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(8): 2777
- [74] Dai Xiaojun, Yang Xirong, Wang Chang *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(12): 4421
- [75] Yang L J, Li Y F, Wei Y H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(6): 2188
- [76] Song G L, Hapugoda S, St John D. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(3): 1245
- [77] Arrabal R, Pardo A, Merino M C *et al. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2011, 62(4): 326
- [78] Saberi L, Amiri M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2021, 168(8): 081056
- [79] Cao M, Liu L, Fan L *et al. Materials*[J], 2018, 11(2): 235
- [80] Esmaily M, Shahabi-Navid M, Svensson J E *et al. Corrosion*

- Science*[J], 2015, 90: 420
- [81] Alcántara J, Fuente D, Chico B *et al.* *Materials*[J], 2017, 10(4): 67
- [82] Zhou W Q, Shan D Y, Han E H *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20: S670
- [83] Lin Cui(林 翠), Liang Jianneng(梁健能). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 499
- [84] Liu Y W, Zhang J, Wei Y H *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2019, 237: 121855
- [85] Liang D, Allen H C, Frankel G S *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2010, 157(4): C146
- [86] Song S H, Chen Z Y. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(6): C288
- [87] Riazi H R, Danaee I, Peykari M. *Metals and Materials International*[J], 2013, 19(2): 217
- [88] Cui Zhongyu(崔中雨), Ge Feng(葛 峰), Wang Xin(王 昕). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2022, 42(3): 403
- [89] Cui Z Y, Ge F, Lin Y *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 278: 421

## Research Advances in Corrosion Behavior of Magnesium Alloy in Marine Atmospheric Environment

Zhou Huimin<sup>1</sup>, Huang Xuqiang<sup>1</sup>, Kong Lingfei<sup>1</sup>, Chen Jianxin<sup>1</sup>, Gao Fei<sup>1</sup>, Liu Shaohong<sup>1</sup>,  
Chen Minfang<sup>2</sup>, Zhang Jin<sup>3</sup>, Tie Di<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(3. Engineering Research Center of Continuous Extrusion, Ministry of Education, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**Abstract:** The research progress of the corrosion behavior of magnesium alloy in the marine atmospheric environment was reviewed and summarized. The influencing factors on corrosion behavior were analyzed, and some perspectives on future research directions were given. In the marine atmospheric environment, the electrochemical reaction of magnesium alloy coated with thin electrolyte layer on the surface is prone to localized corrosion, and is also susceptible to the influence of environmental factors. Compared to the inland atmospheric environment, the marine atmosphere is rich in aerosol particles, which promote serious pitting corrosion of magnesium alloys. Higher relative humidity can increase the thickness of thin electrolyte layer, resulting in higher atmospheric corrosion rate of the alloy. Meanwhile, the atmospheric corrosion rate of magnesium alloy increases linearly with the increase in temperature. CO<sub>2</sub> in the air can inhibit the erosion of NaCl to magnesium alloys. Future research in this field may focus on the revelation of corrosion mechanism in specific environment and the synergistic effect of various environmental factors on corrosion behavior, so as to guide the design and preparation of marine magnesium alloy materials.

**Key words:** magnesium alloy; marine environment; corrosion; atmospheric corrosion; localized corrosion

---

Corresponding author: Tie Di, Ph. D., Professor, Engineering Research Center of Continuous Extrusion, Ministry of Education, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, P. R. China, Tel: 0086-411-84106382, E-mail: tie-di@hotmail.com