

镁合金 AZ31B 在不同 pH 值 NaCl 溶液中的应力腐蚀行为研究

朱立文¹, 贺秀丽¹, 卫英慧^{1,2}, 侯利锋¹, 郭春丽¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 吕梁学院, 山西 吕梁 033000)

摘要:通过慢拉伸应力腐蚀试验机、电化学工作站和扫描电子显微镜(SEM)等手段,研究挤压态镁合金 AZ31B 在 pH=2、7 和 12 的 NaCl 溶液中的应力腐蚀行为。结果表明,随 pH 值增大, AZ31B 静态腐蚀速率和应力腐蚀敏感性均降低,这是由于碱性溶液更有利于 Mg(OH)₂ 表面保护膜的形成。应力腐蚀试验中点蚀形成主要裂纹源,拉伸断口分析表明应力腐蚀具有多裂纹源特征,应力加速腐蚀进程,断裂方式属于穿晶解理断裂。

关键词:挤压镁合金; pH; NaCl; 应力腐蚀

中图分类号: TG172.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2481-05

镁合金因具有高比强度、高弹性模量、耐有机物和碱腐蚀等优良特性而受到普遍关注,在构件轻量化、减少能耗和污染等方面有现实和潜在的应用前景^[1,2]。然而人们对镁合金在腐蚀介质和机械应力共同作用下的失效行为认识还不全面,这在一定程度上限制了镁合金的应用。

目前,对镁合金应力腐蚀的研究主要集中在应变机理和应变最佳速率临界值方面,如 Song 等人^[3]将镁合金 AZ31 分别在蒸馏水、ASTMD1387 溶液、0.01 和 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中预处理 0, 4, 9, 24 h 后与不预处理的试样进行对比,发现板材在不同浓度的 NaCl 溶液中都发生应力腐蚀开裂;预处理之后试样会变得更加容易开裂,并且放置时间越久,镁合金越脆,证实预处理致应力腐蚀属于氢致脆化。Choudhary 等人^[4]对 AZ91D 在模拟人体体液环境(m-SBF)中不同应变速率下的慢拉伸应力腐蚀行为研究发现,慢拉伸速率($v_1=1.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $v_2=2.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)较容易产生应力腐蚀,其断裂方式为穿晶断裂且容易产生二次裂纹。对触变成形和金属型镁合金 AZ91D 在恒载荷作用下、不同 pH 值 NaCl 溶液中的应力腐蚀研究表明,随着 pH 值增大断裂时间延长,触变成形 AZ91D 镁合金具有更好的抗应力敏感性,这可能是因为金属型试样有较多缩孔,同时在浇铸过程中极易氧化,试样中产生大量杂质,大大降低金属型镁合金的屈服强度^[5]。实验证明^[6-9],酸性条件下由于 H⁺作用,

腐蚀速度和裂纹扩展都较快;OH⁻使氧化膜增厚,保护了基体,裂纹扩展缓慢,断裂时间延长。挤压态镁合金 AZ31B 应用日益广泛,应力腐蚀问题不容忽视。基于此,本实验采用慢拉伸应力腐蚀试验机,研究镁合金 AZ31B 在酸性和碱性溶液中的应力腐蚀敏感性,了解其在不同 pH 值 NaCl 溶液中应力腐蚀开裂敏感性、开裂机理、二次裂纹以及断裂方式等。

1 实验

本实验用材料为挤压态镁合金 AZ31B,应力腐蚀试样如图 1 所示,化学成分如表 1。

用分析纯 NaCl 和去离子水制备 pH 值分别为 2, 7 和 12 的 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液。pH 值用 HCl 和无水 Na₂CO₃ 调节。实验在室温下进行。

电化学测试采用电化学工作站三电极体系,其中铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电

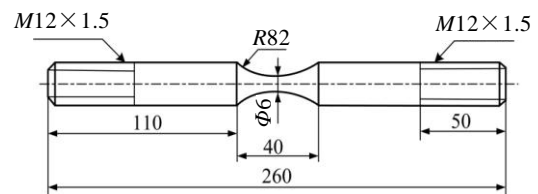


图 1 镁合金 AZ31B 应力腐蚀拉伸试样

Fig.1 Tensile specimen used for the slow strain rate tests

收稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(51374151, 51001079, 21201129); 高等学校博士点专项科研基金(20091402110010); 教育部中国博士后科学基金(20100471586); 山西省自然科学基金(2011011020-2, 2010021023-1, 2013011012-3)

作者简介: 朱立文,女,1987年生,太原理工大学材料科学与工程学院,山西太原 030024,电话: 0351-6018685, E-mail: blackcatwelcomyou@163.com

表 1 试验用镁合金 AZ31B 化学成分

Table 1 Composition of AZ31B magnesium (ω/%)

Al	Zn	Mn	Cu	Fe	Si	Mg
2.9265	0.9527	0.3524	0.0020	0.0018	0.0145	Balance

极, 待测镁合金 AZ31B 试样为工作电极。在室温条件下, 初始静置 3 min, 待研究电极自腐蚀电位稳定后开始测量, 扫描电压-0.5~0.5 V, 扫描速率 2 mV/s, 待测面积 $S=10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 扫描频率范围 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^5\text{ Hz}$, 扰幅为 $10\text{ mV}^{[10]}$ 。

慢拉伸应力腐蚀试验: 试验装置采用型号为 LETRY-WOML-10 的拉伸试验机, 图 2 为应力腐蚀试验装置图, 箭头指示拉伸方向。试验前将试样标距部分用 2000# 的砂纸进行打磨, 除去表面氧化膜, 再用丙酮洗去表面油脂和污垢。拉伸速率为 $\nu=1\times 10^{-6}\text{ mm/s}^{[11]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电化学腐蚀特征

图 3 为镁合金 AZ31B 在不同 pH 值 NaCl 溶液中的极化曲线。由塔菲尔外推法可以看出 pH=2, 7 和 12

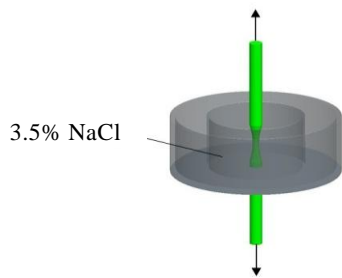


图 2 应力腐蚀试验装置图

Fig.2 Slow strain rate test configuration

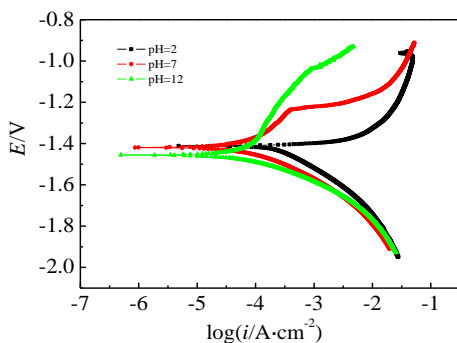


图 3 挤压镁合金 AZ31B 在 pH 值为 2, 7 和 12 的 NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the specimens in three NaCl solutions with various pH values of 2, 7 and 12

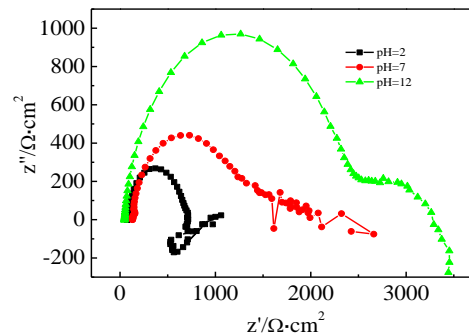


图 4 挤压镁合金 AZ31B 在 pH 为 2, 7 和 12 的 NaCl 溶液中阻抗图谱

Fig.4 Nyquist plots of anodized AZ31B magnesium alloy in 3.5% NaCl solutions with various pH values

的 NaCl 溶液自腐蚀电位分别为-1.412, -1.419 和-1.456 V; 自腐蚀电流密度分别为 4.423×10^{-4} , 9.915×10^{-5} 和 $8.710\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 。从极化曲线的阳极部分看出, 当 pH=2 时系统的腐蚀电流密度始终保持最大, 阳极部分的极化曲线斜率最小, 随 pH 值的增大, 斜率逐渐增大, 耐蚀性能增强。当 pH=12 时, 自腐蚀点电位也达到最大值, 说明随 pH 值增大耐蚀性能提高。由阻抗图谱 (图 4) 看出, 随 pH 值增大, 圆弧半径逐渐增大, 极化电阻逐渐增大, 这与极化曲线结果相类似, 同样说明耐蚀性能随着 pH 值的增大逐渐增强。所以镁合金 AZ31B 在 NaCl 溶液中的腐蚀速率顺序为 $\text{pH}=2>\text{pH}=7>\text{pH}=12$ 。

2.2 慢拉伸应力腐蚀特征

慢拉伸应力腐蚀试验进行约 1 h 后发现: 不同溶液中的试样标距表面均有气泡产生, 酸性介质中试样开始产生气泡的时间最短, 且相同时间内气泡产生量多于碱性溶液中的试样, 该气体为氢气^[12]。随着应力腐蚀时间延长, 气泡产生量逐渐减少。试验进行 48 h 后, 可看到白色腐蚀产物生成于试样表面, 试样腐蚀程度随 pH 值增大而减小。由图 5 可以看出, 随着 pH 值增大, 断裂时间逐渐延长、断裂载荷逐渐增大、断裂伸长量逐渐增大, 试验结果如表 2 所示。与空气中试样相比, 随 pH 值增大, 衡量应力腐蚀敏感性的指标^[13,14], 如断裂时间、断裂瞬间最大应力、断裂伸长量均增大。

2.3 断口形貌

不同 pH 值 NaCl 溶液应力腐蚀拉伸断口宏观形貌示于图 6a、6b 和 6c, 图 6d 是空气中试样拉伸断口。可以看出, 在 NaCl 溶液中应力腐蚀试样断口与空气中拉伸试样断口明显不同。试样在腐蚀介质中受到浸蚀, 表面粗糙, 沿试样圆周存在数量不一的可能是由于腐蚀形成的缺口, 相对空气介质中的拉伸试样表面则光滑。图

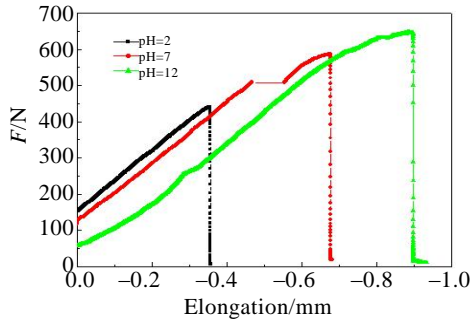


图 5 不同 pH 值 NaCl 溶液中慢拉伸应力-伸长量曲线

Fig.5 Stress-elongation curves for specimens measured in NaCl solutions with different pH values at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

表 2 AZ31B 在不同 pH 值 NaCl 溶液中的慢速率拉伸实验结果

Table 2 Stress-strain result for specimens measured in solutions with different pH values at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

pH	Air	2	7	12
Breaking load/N	2545	441	570	646
Time-to-failure/h	676	95	163	182
Before cross-sectional area/mm ²	28.26	24.68	35.74	35.73
After cross-sectional area/mm ²	17.01	20.65	31.65	33.36
Elongation/mm	5.00	0.36	0.68	0.93
Reduction of area/%	39.83	16.33	11.44	6.62
Elongation/%	1.92	0.14	0.26	0.36

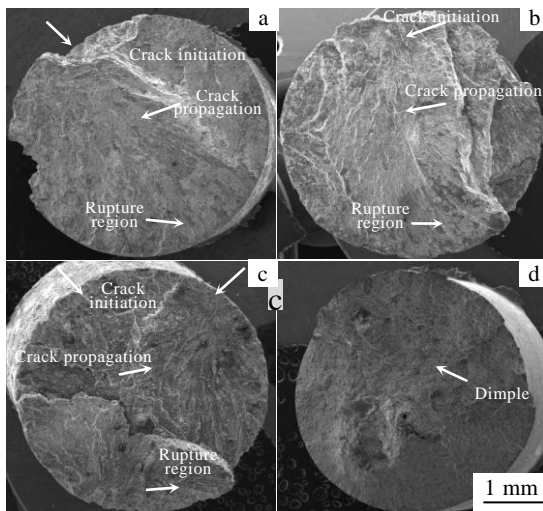


图 6 应力腐蚀拉伸宏观断口形貌

Fig.6 Macro fracture morphology of magnesium alloy measured in NaCl solutions with different pH values and in air: (a) pH=2, (b) pH=7, (c) pH=12, and (d) air

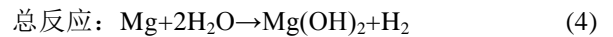
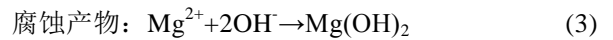
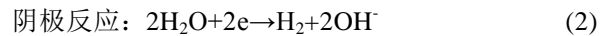
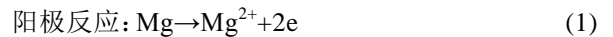
6a、6b 和 6c 断口表面凸凹不平，可清楚分辨从试样表面起始的裂纹萌生区、扩展区和瞬断区，并有程度不同的腐蚀产物存在（标定为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[6]）。凸凹不平说明试样应力腐蚀过程中形成裂纹不在同一个平面，每一个裂纹都会形成一个萌生区和扩展区。虽然在 NaCl 溶液中断口受到一定程度的腐蚀，但河流状花样仍然非常明显，是典型的脆性解离断裂特征。

3 讨论

应力腐蚀是电化学腐蚀和机械应力共同作用的结果，不同 pH 值对 NaCl 溶液应力腐蚀存在不同程度的影响。

从极化曲线和阻抗图谱（图 3 和图 4）看出，在不同 pH 值的 NaCl 溶液中，镁合金 AZ31B 存在电化学腐蚀，根据腐蚀电流密度可以判断腐蚀速率 $\text{pH}=2 > \text{pH}=7 > \text{pH}=12$ ，腐蚀过程产生氢气，为析氢腐蚀^[15]。这与先前关于 pH 值和 NaCl 溶液浓度对镁合金腐蚀影响的研究结果基本一致^[3,5]。

镁及镁合金在水溶液腐蚀介质中，以金属和水的电化学腐蚀为主，反应方程如下^[16]：



从式(3)可以看出，镁合金在溶液中腐蚀可能会形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面薄膜，但这还取决于溶液的 pH 值^[17]。根据镁合金的 E-pH 图^[18]，当 pH 值小于 10.5 时，由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不稳定，薄膜的溶解速度大于形成速度，导致没有具有保护作用的表面薄膜形成，所以 pH 值越小，镁合金的腐蚀速率越大^[19]。在本实验中，pH=2 时镁合金发生严重电化学腐蚀，腐蚀速度最快，pH=12 时镁合金发生了钝化，腐蚀速度最小。

Cl^- 半径小，穿透性好，易吸附在基体表面。溶液中 Cl^- 存在，加剧腐蚀程度，促进腐蚀进程。一方面，通过下列反应^[20]： $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{e}^-$ ，使试样表面产生点蚀，形成裂纹源。另一方面， Cl^- 会浸蚀镁合金表面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 保护膜，使之转变为更易溶于水的 MgCl_2 ，抑制膜层形成^[21]，导致腐蚀速率增加。从这个角度讲， Cl^- 降低钝化膜的稳定性，可能会使形成稳定保护膜的 pH 值进一步提高（大于 10.5），本实验中观察到 pH=12 时腐蚀速率大大降低与这一分析结果相一致。

拉伸应力是除了腐蚀介质的 pH 值和 Cl^- 浓度之外的第 3 个影响因素，对镁合金材料的腐蚀起着至关重要的作用。应力腐蚀试样在标距范围内，最小直径 6 mm

处受力最大。此处附近由于表面腐蚀形成的点蚀坑最有可能成为裂纹源。点蚀坑一旦形成,达到临界尺寸之前,应力腐蚀速度与起始腐蚀速度相比有所加快,但仍然有限。河流花样形成,表明腐蚀速度大大加快,应力腐蚀开裂裂纹快速扩展,机制上表现为明显的脆性解理特征,与空气介质中拉伸韧窝形成不同。不同 pH 值溶液中慢拉伸断口不平整,主要由于表面点蚀坑(裂纹源)的形成不完全在同一个平面上,只是各自沿着不同路径经过扩展后相连接,导致整个截面断裂而形成。

酸性条件下镁合金表面钝化膜无法稳定存在^[22],在 H⁺和 Cl⁻共同作用下,试样表面产生大量点蚀坑,应力作用下这些点蚀坑沿垂直应力方向会产生微裂纹,并且发生扩展。腐蚀过程中产生的氢气在位错周围形成气团,降低位错应变能和晶面内聚强度,促进位错增殖并形成氢致开裂。在轴向拉应力作用下,酸性溶液中裂纹形核速率及扩展速率均高于中性和碱性溶液^[9],所以会形成较多二次裂纹。主裂纹逐渐扩展长大并向试样心部扩展,氢和应力的协同作用促进镁合金基体的溶解,生成的腐蚀产物又不容易马上扩散开去,由于密度不同产生类似“楔子”作用,加剧腐蚀进程,所以酸性条件下,电化学腐蚀作用显著,镁合金断裂时间最短,应力腐蚀敏感性最大。pH 值增大后,钝化膜较为稳定^[23],此时电化学作用主要以 Cl⁻点蚀为主,同时难溶物 Mg(OH)₂转化为可溶性 MgCl₂,这些过程动力学上都相对较慢,使得裂纹形核速率、形成数量均小于酸性条件,所以应力应变曲线有较长弹性变形阶段和短暂塑性变形阶段,断裂时间变长,应力腐蚀敏感性降低。

4 结 论

1) 在 NaCl 溶液中,挤压态镁合金 AZ31B 的静态腐蚀速率和应力腐蚀敏感性均随 pH 值的增大而逐渐降低: pH=2 > pH=7 > pH=12。

2) Cl⁻点蚀形成主要裂纹源,在最小截面附近,裂纹源不在同一平面使断口凹凸不平,断口多处缺口表明应力腐蚀有多裂纹源特征,应力加速腐蚀进程。

3) 慢拉伸应力腐蚀断口呈河流状花样,断裂方式属于穿晶解理断裂。

参考文献 References

[1] Xu Yue(许越), Li Jiayue(李家学), Li Sha(李莎). *Metallic Science and Technology* (材料科学与工艺)[J], 2008, 16(3): 314

[2] Li Shan(李杉), Wei Yinghui(卫英慧). *Mechanical Engineering & Automation* (机械工程与自动化)[J], 2010, 6: 88

[3] Song R G, Blawert C, Dietzel W *et al. Materials Science and Engineering*[A], 2005, 399: 308

[4] Lokesh Choudhary, Jeremy Szmerling, Robert Goldwasser *et al. Procedia Engineering* A[J], 2011, 10: 518

[5] Li Haihong(李海宏), Chen Tijun(陈体军), HaoYuan(郝远) *et al. Materials Protection* (材料保护)[J], 2007, 40(10): 12

[6] Li Haihong(李海宏), Chen Tijun(陈体军), HaoYuan(郝远) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2006, 55(8): 836

[7] Yoshihiko Uematsu, Toshifumi Kakiuchi, Masaki Nakajima. *Procedia Engineering*[J], 2011, 10: 578

[8] Tan Qingbiao(谭庆彪), Yang Haigang(杨海刚), Zhu Xuemei(朱雪梅). *Journal of Dalian Jiaotong University*(大连交通大学学报)[J], 2008, 29(1): 89

[9] Tian Yun, Yang Lijing, Li Yanfang *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2011, 21(4): 912

[10] Zhang Lijun(张丽君), Zhang Zhao(张昭). *Chinese Journal of Chemical Physics*(物理化学学报)[J], 2008, 24(10): 1831

[11] Chen Jian, Wang Jian, Han Enhou *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2008, 488: 428

[12] Winzer N, Atrons A, Dietzel W *et al. Materials Science and Engineering* A[J], 2008, 472(1-2): 97

[13] Guan Juxin(关喬心), Li Yan(李岩), Dong Chaofang(董超芳) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2009, 31(9): 1122

[14] Qiao Lijie(乔利杰), Wang Yanwu(王燕斌), Chu Wuyang(褚武扬). *The Mechanism of the Stress Corrosion*(应力腐蚀机理)[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1993: 15

[15] Winzer N, Atrons A, Dietzel W *et al. Materials Science and Engineering* A[J], 2008, 488(1-2): 339

[16] Hao Xianchao(郝献超), Zhou Wanqiu(周婉秋), Zheng Zhiguo(郑志国). *Journal of Shenyang Normal University Social Science Edition*(沈阳师范大学学报)[J], 2004, 22(2): 117

[17] Yang Xu(杨旭), Pan Fusheng(潘复生), Zhang Dingfei(张丁非). *Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 7(22): 107

[18] Rajan Ambat, Naing Naing Aung, Zhou W. *Corrosion Science*[J], 2000, 42: 1433

[19] Hikmet Altun, Sadri Sen. *Materials and Design*[J], 2004, 25: 637

[20] Ono S, Habazaki H. *Corrosion Science*[J], 2009, 51: 2364

[21] Tong Z, Zhang W, Li J. *Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2004, 11(2): 127

[22] Wang Lei, Shinohara Tadashi, Zhang Bo-Ping. *Materials and Design*[J], 2012, 33: 345

[23] Ambat R, Aung N N, Zhou W. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2000, 30: 865

Stress Corrosion Cracking Behavior of AZ31B Magnesium Alloy in NaCl Solution with Different pH Values

Zhu Liwen¹, He Xiuli¹, Wei Yinghui^{1,2}, Hou Lifeng¹, Guo Chunli¹

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

(2. Lvliang University, Lvliang 033000, China)

Abstract: The stress corrosion behavior of the extruded magnesium alloy AZ31B in NaCl solutions with different pH values ranging from 2 to 12 was investigated by slow strain rate tensile (SSRT), electrochemical workstation and SEM. The results indicate that the SCC susceptibility and static corrosion rate have all declined, because it is easy to form a protective film of Mg(OH)₂ in alkaline solution. The main crack source is caused by chloride ion pitting corrosion. The tensile fracture of multiple gap shows that the stress corrosion is characterized by many crack sources, and the tensile stress accelerates the corrosion rate. The fracture of slow strain rate tension is transgranular cleavage fracture.

Key words: extruded magnesium alloy; pH; NaCl; stress corrosion

Corresponding author: Wei Yinghui, Professor, Lvliang University, Lvliang 033000, P. R. China, Tel: 0086-351-6018685, E-mail: weiyinghui@tyut.edu.cn