

Mg 合金 AZ91D 在城市大气环境中的腐蚀行为 *

林 翠¹⁾ 李晓刚^{1,2)} 李 明¹⁾ 王凤平¹⁾

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083

2) 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 采用扫描电镜、X 射线衍射方法对 Mg 合金 AZ91D 在城市大气中的腐蚀层形貌, 腐蚀产物进行了分析和研究. 结果表明: 腐蚀初期在材料表面生成一层 $Mg(OH)_2$ 薄膜, 随着腐蚀的不断进行, 膜增厚并开裂, 最终形成网状结构. 在裂纹处水蒸气容易凝聚, 腐蚀性气体及盐粒容易吸附, 且裂纹或缝隙为氧的扩散提供了通道, 造成 Mg 合金局部腐蚀严重. 生成的腐蚀产物主要为 $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 和 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$, 这些微溶的腐蚀产物对基体起到了一定的保护作用, 从而在后期降低了 Mg 合金的腐蚀速率.

关键词 城市大气环境, Mg 合金, 腐蚀行为

中图法分类号 TG172.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)02-0191-06

CORROSION BEHAVIOR OF AZ91D MAGNESIUM ALLOY IN CITY ATMOSPHERE

LIN Cui¹⁾, LI Xiaogang^{1,2)}, LI Ming¹⁾, WANG Fengping¹⁾

1) Corrosion and Protection Center, Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology of Beijing, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

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

Correspondent: LIN Cui, Tel: (010)62333975, E-mail: lincui@sohu.com

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650) and National Natural Science Foundation of China (No.50171011)

Manuscript received 2003-02-22, in revised form 2003-05-12

ABSTRACT The surface morphology of corrosion layer, corrosion products and structure of rust layer for AZ91D magnesium alloy in natural city atmosphere were studied by SEM and XRD. The results show that $Mg(OH)_2$ layer forms at the initial corrosion period, then film thickens and cracks appear with continued corrosion under cyclic wet/dry conditions, in the end these cracks develop to reticulate structure. The water vapour is easily condensed and the corrosives gases, salt particles are easily absorbed in the cracks. Meanwhile, the cracks provide the diffusion paths for oxygen and other corrosion pollutants into matrix, which results in severe local corrosion. The major corrosion products are $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ and $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$, which plays a partial role in protecting the matrix, therefore slowing down the average corrosion rate of magnesium alloy in the latter periods.

KEY WORDS city atmosphere, magnesium alloy, corrosion behavior

Mg 及 Mg 合金比强度和比刚度高, 具有良好的阻尼性、切削加工性以及铸造性能, 能够显著降低能源损耗和减少污染, 并具有良好的热导性和电磁屏蔽性能以及可回用性等优点. 在汽车、机械、航空航天领域, 在电子仪表、

便携式计算机以及照相机部件等行业正得到日益广泛的应用^[1,2].

然而 Mg 合金耐蚀性差却限制了它的广泛使用^[3,4]. Mg 合金在干燥大气中耐蚀性较好, 但在潮湿环境中的热力学不稳定, 容易发生腐蚀, 研究发现 Mg 合金表面自然形成的氧化膜防护性能差. 据文献^[5-7]报道, 大气中的湿度、降雨量是影响其腐蚀的重要因素, 同时 CO_2 对 Mg 合金的腐蚀速率影响也很大^[8]. 目前, 研究者对其在大气中的腐蚀仍然认识不够, 因此, 继续研究 Mg 合金大气腐蚀的机理, 为 Mg 合金实施保护措施提供依据, 并

* 国家重点基础研究发展规划项目 G19990650 和国家自然科学基金项目 50171011 资助

收到初稿日期: 2003-02-22, 收到修改稿日期: 2003-05-12

作者简介: 林 翠, 女, 1976 年生, 博士生

且对扩大其应用范围有着重要的意义。

本工作主要采用大气曝晒的方法, 利用 SEM, XRD 等手段, 分析和研究了高纯 Mg 合金 AZ91D 在实际城市大气环境中的腐蚀行为机理和环境因素对其腐蚀行为的影响。

1 实验方法

本工作所用实验材料为 Mg 合金 AZ91D, 其成分(质量分数, %) 为: Al 8.89, Zn 0.78, Mn 0.24, Ni<0.005, Fe<0.01, Cu<0.005, 余为 Mg. 试样尺寸为 100 mm×60 mm×5 mm.

室外大气曝晒实验地点为北京市海淀区北京科技大学校园(北温带亚湿润气候, 城市大气环境). 实验时间为 2002 年 3—7 月.

图 1 为实验过程(5 月 10—18 日)中实验环境的温度及湿度变化. 从图可见, 湿度起伏较大, 最高可达 96%, 最低为 25%. 在实验期间出现了两次较大的沙尘暴.

试样经 200—800 号水磨砂纸打磨至光亮, 酒精擦洗, 蒸馏水冲洗, 冷风吹干. 每种试样取 5 片, 其中 3 片用于失重分析, 2 片用于对腐蚀产物及腐蚀表面形貌进行分析. 将试样固定在大气曝晒架上, 与水平方向成 45° 角, 面朝南(朝阳). 每隔一定时间取一次试样用数码相机记录表面形貌, 用 M21X 型 XRD(CuK α) 和 LEO-1450 型 SEM 分析腐蚀产物和微观腐蚀形貌.

腐蚀速率测定时, 先将处理好的试样称重(此为试样的原始重量). 然后对试样进行大气曝晒, 腐蚀一段时间后, 用 CrO₃(180 g/L) 水溶液(80 °C, 10 min) 去除 Mg 合金腐蚀产物, 经蒸馏水冲洗后用无水乙醇擦洗并冷风吹干, 再放置于干燥器内 24 h, 然后用天平称重. 采用下式计算平均腐蚀速率

$$v = 8.76(m_0 - m_1 - m_2)/(\rho At) \quad (1)$$

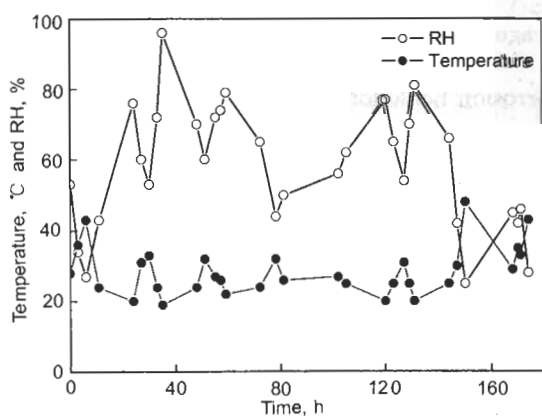


图 1 实验过程中温度和相对湿度的变化情况

Fig.1 Variations of temperature and relatively humidity (RH) during the experiment (10—18, May, 2002; Beijing)

式中, v 为按腐蚀深度计算的腐蚀速率 (mm/a), ρ 为金属材料的密度 (g/cm^3), m_0 为试样原始质量 (g), m_1 为试样清除腐蚀产物后的质量 (g), m_2 为清除腐蚀产物时同样腐蚀尺寸、同种材料的空白试样的校正失重 (g), A 为腐蚀试样的表面积 (m^2), t 为腐蚀时间 (h).

2 实验结果和讨论

2.1 试样腐蚀后表面形貌

图 2 为大气曝晒不同时期后材料的表面形貌.

经 15 d 大气曝晒后, AZ91D 试样少部分表面出现了灰黑色斑块状腐蚀产物; 经过 20 d 后, 表面的 1/4 被灰色腐蚀产物覆盖, 失去金属光泽; 在以后的大气腐蚀中, 表面腐蚀产物增多, 但没有完全覆盖试样表面; 而 65 d 后整个表面被一层灰色腐蚀产物所覆盖, 且出现了白色圆形小斑点; 115 d 后腐蚀较严重, 白色圆形小斑点增多, 且在表面形成一层肉眼可见的白色结晶物质.

试样正面受到太阳光的直接照射、雨水冲洗及尘埃沉降等环境因素的影响, 使得腐蚀产物较小, 呈现平坦、致密状; 而试样反面很少受到阳光及雨水的直接作用, 且形成湿润时间长, 加上大气中有害因素的相互作用, 使其表面的腐蚀产物较大, 呈现粗糙、疏松状.

Mg 合金腐蚀速率随时间的变化曲线见图 3. 可见腐蚀速率呈下降趋势, 表明腐蚀产物有阻滞作用.

2.2 试样腐蚀后的 SEM 分析

微观形貌观察表明, 在大气中腐蚀一段时间后, 表面形成了一层薄膜. 同时出现大量缝隙和裂纹, 且随腐蚀时

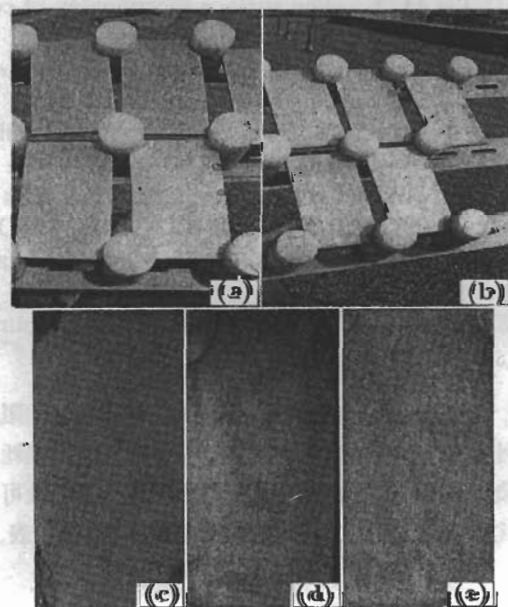


图 2 暴露不同时间后的 Mg 合金宏观形貌变化

Fig.2 Macro-morphologies of the surface of AZ91D magnesium alloy exposed for different periods in outdoor atmosphere for 15 d (a), 20 d (b), 30 d (c), 65 d (d) and 115 d (e)

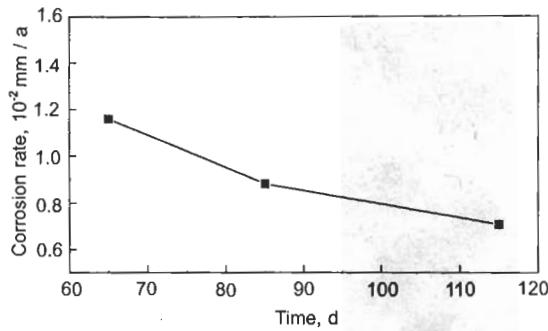


图 3 Mg 合金的腐蚀速率随时间的变化

Fig.3 Corrosion rate vs exposure time in atmosphere for AZ91D alloy

间的增加, 裂纹扩展并逐渐连接起来成网状结构 (见图 4). 大气暴露 115 d 后, 在表面生成了许多大小不一的白色腐蚀产物, 且分布不均匀. 同时还观察到合金表面有一些白色结晶物质, 呈层状结构 (见图 5).

图 6 为去除腐蚀产物后的表面形貌. 从图可见, 其沟痕对应于裂纹或缝隙部位. 在腐蚀后试样界面断面上可明显看出腐蚀产物层中存在裂纹和缝隙 (见图 7).

材料在大气环境中处于干湿交替不断循环中. 在高湿度条件下, 表面形成一层均匀的薄液膜, 腐蚀介质溶解于液膜中, 发生反应; 湿度下降, 材料处于干燥状态时, 水膜不断蒸发, 反应生成腐蚀产物沉积下来, 随着时间的延长, 表面生成的腐蚀产物膜增厚, 当表面的腐蚀产物膜形成一定厚度后, 水膜的不断形成与蒸发导致膜层中应力的产生, 同时膜层和基体相比将产生体积变化也会在膜层与基体的界面产生应力, 最终使膜层发生开裂.

金属表面膜的性质在很大程度上影响着金属的耐蚀性, 如表面形成的膜层完整致密, 则会保护基体金属, 避免基体金属与外界腐蚀介质接触发生反应; 如表面膜层疏松且不完整, 则无法完全覆盖基体金属, 腐蚀介质就会与基体接触从而对基体产生腐蚀. Mg 合金 AZ91D 表面产物膜存在的裂纹极大地影响其在大气中的耐蚀性, 形成裂纹和缝隙后, 为氧向金属表面的扩散提供了通道, 也使其它的腐蚀介质很容易沿着裂缝渗入到基体表面与基体发生反应, 在裂纹处水蒸气容易凝聚, 同时大气中腐蚀性气体以及其它盐粒也容易在此处吸附溶解, 使腐蚀不断向基体内部深入, 造成腐蚀在这些存在裂纹和缝隙的地方比其它区域严重, 使得 Mg 合金表面局部腐蚀严重.

2.3 腐蚀产物分析

图 8 是 AZ91D 合金在城市大气环境中腐蚀产物的 XRD 图. 同时还用 X 射线能谱 (EDXS) 对不同部位的腐蚀产物进行了分析, 其结果见表 1.

经分析确定, 主要腐蚀产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 腐蚀产

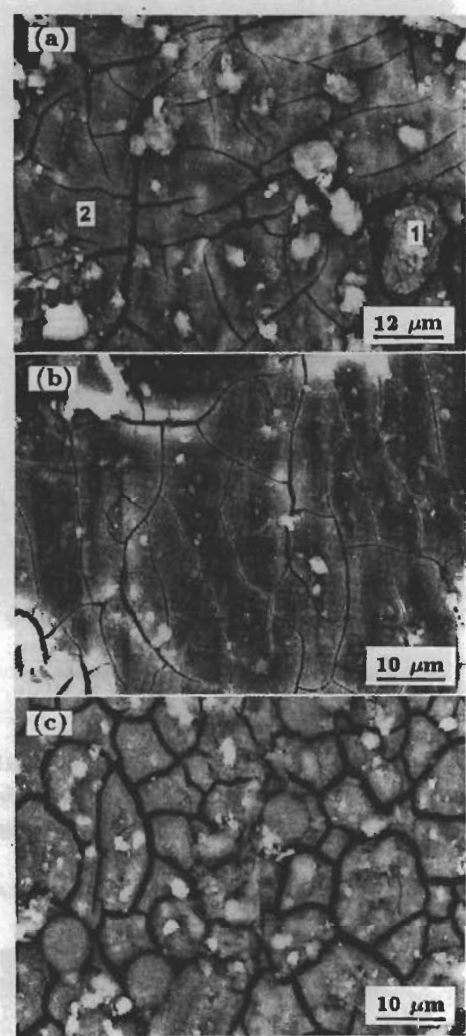


图 4 Mg 合金暴露不同时间后的表面微观形貌

Fig.4 SEM images of the surface of AZ91D magnesium alloy corroded in outdoor atmosphere for 65 d (a) (numbers 1, 2 in figure being the positions measuring composition), 95 d (b), 115 d (c), showing that a thin film forms at the initial corrosion period, then cracks appear with continuation of corrosion under cyclic wet/dry conditions, in the end these cracks develop to reticulate structure

物的形成与实验地点的环境有关. 环境中对材料造成腐蚀的主要污染物为 Cl 和 CO_2 , 而 Cl 的主要来源是 HCl, 由废物焚烧、煤燃烧和汽车废气的排放造成. 实验地点正处于交通繁忙区, 因此可以推断 HCl 是 Cl 的最大提供者. NaCl 不可能是 Cl 的主要来源, 因为能谱与 X 射线衍射均未探测到 Na 元素及其化合物的存在.

扫描电镜和能谱分析探测到金属表面存在含 C, O, S, Si, K 及 Ca 的大量颗粒 (即微观形貌中看到的白色腐蚀产物), 这些颗粒可能是煤灰或大气中的尘埃带来的, 白色结晶物质可能为氢氧化镁的析出物.

XRD 和能谱分析都证实了腐蚀产物中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的存在, 它部分分布于材料表面. Mg 合金 AZ91D 是由

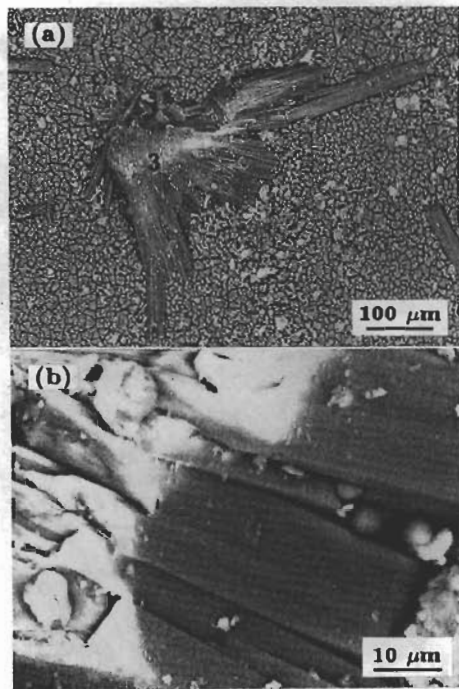


图5 Mg合金暴露95 d后表面形成的白色晶体

Fig.5 White crystal formed on the surface of AZ91D Mg alloy exposed after 95 d in outdoor atmosphere (a) low magnified SEM image, number 3 in figure being a position measuring composition (b) high magnified SEM image, showing crystal to be of layer structure

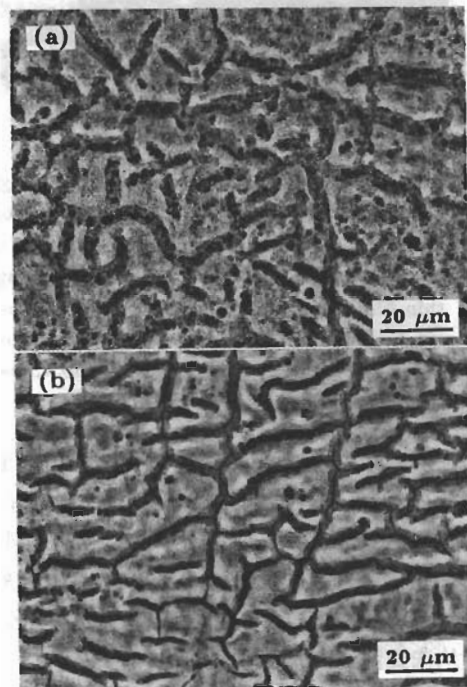


图6 暴露65和95 d的Mg合金表面清除腐蚀产物后的形貌

Fig.6 SEM morphologies of AZ91D sample after cleaning corrosion products for 65 d (a) and 95 d (b), showing ditches corresponding to the cracks or gaps in the scale

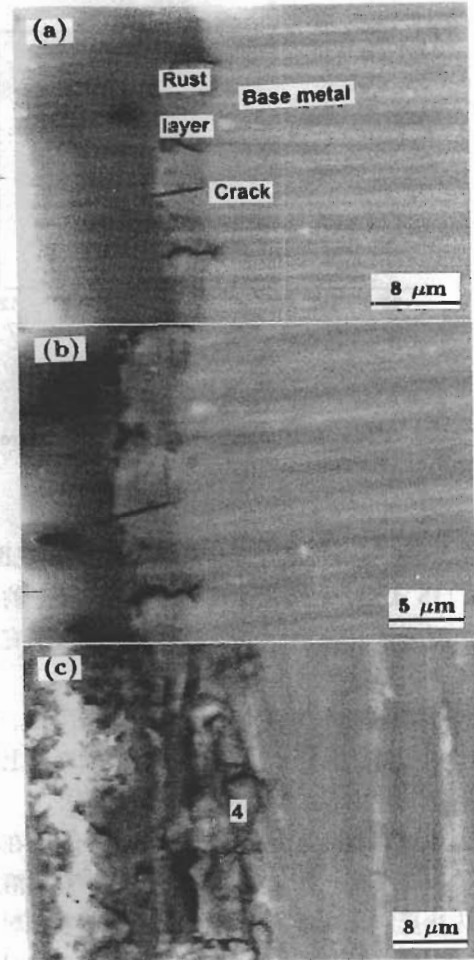


图7 Mg合金暴露不同时间后的断面微观形貌

Fig.7 SEM cross sectional morphologies of AZ91D magnesium alloy exposed in outdoor atmosphere for 65 d (a), 95 d (b) and 115 d (c), showing the rust layer growth from the interface, and the cracks and gaps in the rust layer (number 4 in figure being a position measuring composition)

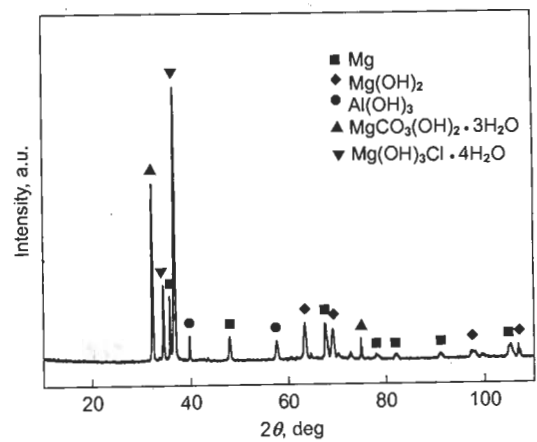


图8 Mg合金暴露形成的腐蚀产物XRD分析结果

Fig.8 XRD pattern of corrosion product of AZ91D alloy in atmosphere

表 1 不同位置的 EDXS 分析结果
Table 1 EDXS results of different positions

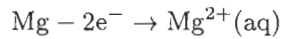
Position No.	Element
1 (white corrosion product) (seen Fig.4a)	Mg, O, Al, Si, K, S, Cl, C, Ca
2 (seen Fig.4a)	Mg, O
3 (seen Fig.5a)	Mg, O
4 (seen Fig.7c)	Mg, Al, Si, O

α 相基体和 β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$) 等组成的多相合金。在腐蚀过程中, β 相由于 Al 含量高, 富 Al 表面膜结构致密, 从而能够阻滞腐蚀反应的进一步发展。

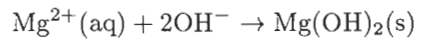
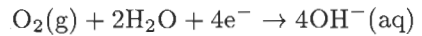
3 腐蚀过程和机理

Mg 合金在大气中的腐蚀实际上是一种电化学腐蚀过程, Mg 合金的表面具有吸附凝聚水分子的能力, 会在其表面形成一层很薄的水膜。当金属表面形成连续电解液薄层时, 就开始了如下电化学腐蚀过程。

阳极反应为



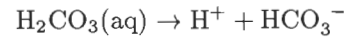
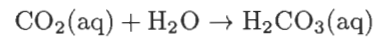
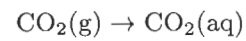
阴极反应为



表面生成一层 $Mg(OH)_2$ 薄膜, 当环境中相对湿度降低, 膜增厚至一定程度, 产生开裂现象; 当环境中相对湿度上升, 水蒸气在裂纹处优先凝聚, 环境中腐蚀性气体优先在裂纹处吸附如下:

(1) Mg 合金表面吸附 CO_2 时的可能反应。

在含 CO_2 的潮湿大气中, Mg 合金的表面将首先发生水的离解吸附, 然后在金属表面形成水膜, 大气中的 CO_2 溶解到薄液膜中发生离解, 反应过程为



生成的 $Mg(OH)_2$ 与 HCO_3^- 发生如下次级反应

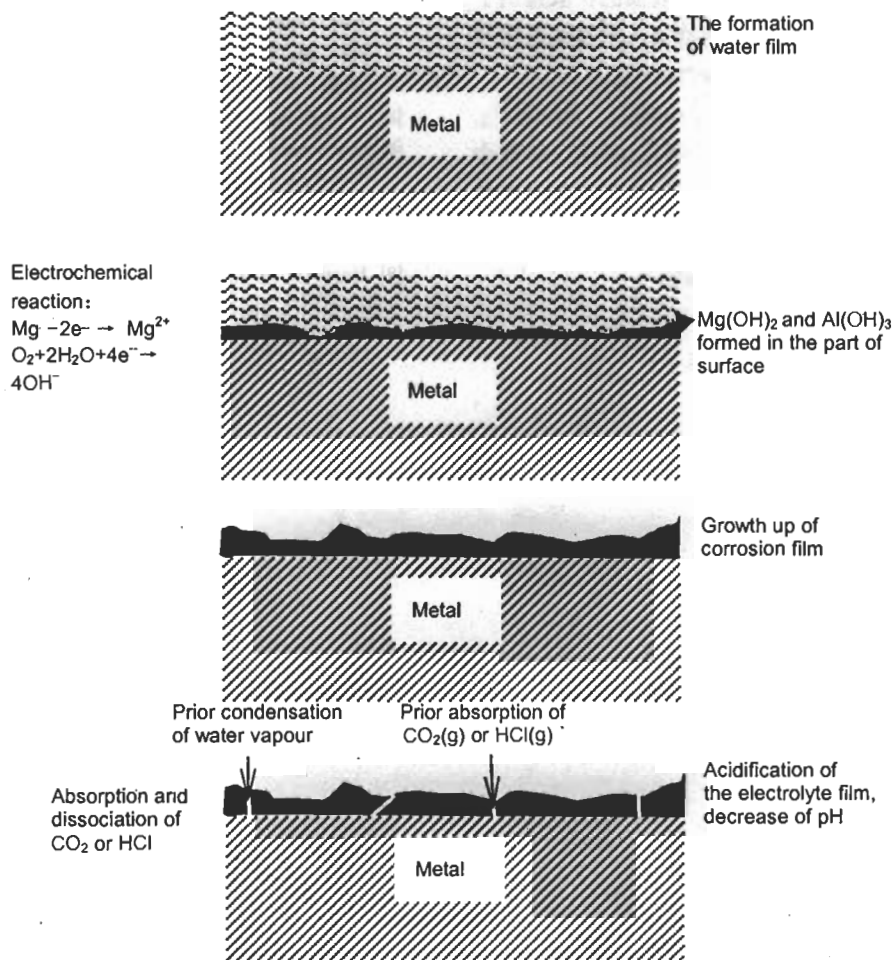
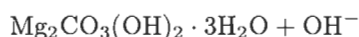
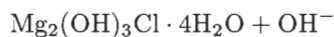


图 9 在金属表面薄液膜中发生的腐蚀过程示意图

Fig.9 Schematic illustration of corrosion process occurring in or at the aqueous film on metal surface



(2) Mg 合金表面吸附 HCl 时的可能反应.



大气中的 CO_2 和 HCl 溶解于 Mg 合金表面薄液膜中, 使薄液膜酸化, pH 值降低; 同时促进了阴极反应, 特别是在裂纹、缝隙处, 因此造成了 Mg 合金的局部腐蚀. 反应生成了微溶的腐蚀产物 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它们在一定程度上阻滞了腐蚀的进一步发展, 起到了一定的保护作用, 所以在后期降低了 Mg 合金的腐蚀速率. 腐蚀过程示意图见图 9.

4 结论

(1) 腐蚀初期, 在 Mg 合金 AZ91D 表面生成一层氢氧化镁薄膜; 随着腐蚀的不断进行, 膜增厚并开裂, 最终形成网状结构. 裂纹或缝隙为氧向金属表面的扩散提供了通道, 使其它腐蚀介质很容易沿着裂缝渗入到基体表面与基体发生反应, 造成 Mg 合金局部腐蚀严重.

(2) 主要的腐蚀产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 环境中对材料造成腐蚀的主要污染物为 Cl, 而 Cl 的主要来源是 HCl. 金属表面存在含 C, O, S, Si, K 和 Ca 的大量颗粒, 这些颗粒可能是煤灰或尘埃带来的.

(3) Mg 合金在大气中的腐蚀实际是一种电化学腐蚀过程, 城市大气环境中的 CO_2 和 HCl 吸附后, 溶解于 Mg 合金表面的薄液膜中, 发生离解生成 HCO_3^- 和 Cl^- , 同时使薄液膜酸化, pH 值降低, 促进了阴极反应, 生成的 HCO_3^- 和 Cl^- 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生次级反应, 生成微溶的 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在一定程度上阻滞了腐蚀的进一步进行, 起到一定的保护作用, 因此在后期降低了 Mg 合金的腐蚀速率.

参考文献

- [1] Zhai C Q, Zeng X Q, Ding W J, Wang Q D, Lü Y Z, Xu X P. *Mater Mech Eng*, 2001; 25: 6
(翟春泉, 曾小勤, 丁文江, 王渠东, 吕宜振, 徐小平. 机械工程材料, 2001; 25: 6)
- [2] Zeng X Q, Wang Q D, Lü Y Z, Ding W J, Zhu Y P. *Foundry*, 1998; (11): 39
(曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 丁文江, 朱燕萍. 铸造, 1998; (11): 39)
- [3] Wu Z N, Li P J, Liu S X, Zeng D B. *Foundry*, 2001; 50: 583
(吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 曾大本. 铸造, 2001; 50: 583)
- [4] Xu Y, Chen X, Lü Z S, Zhou D R, Zhao L C. *J Harbin Inst Technol*, 2001; 33: 753
(许越, 陈湘, 吕祖舜, 周德瑞, 赵连城. 哈尔滨工业大学学报, 2001; 33: 753)
- [5] Ambat R, Aung N N, Zhou W. *Corros Sci*, 2000; 42: 1433
- [6] Gutman E M, Eliezer A, Unigovski Y, Abramov E. *Mater Sci Eng*, 2001; A302: 63
- [7] Lunder O, Lein J E, Aune T Kr, Nisancioglu K. *Corrosion*, 1989; 45: 741
- [8] Baril G, Pebere N. *Corros Sci*, 2001; 43: 471