

# 不同铝添加量对镁合金显微组织及大气腐蚀行为的影响

贾瑞灵<sup>1,3</sup> 严川伟<sup>2</sup> 王福会<sup>1,2</sup>

(1.哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001; 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; 3.内蒙古工业大学材料学院 呼和浩特 010051)

**摘要:** 利用 SEM、EDAX、XRD 等技术分析 3 种不同 Al 添加量的镁合金的显微组织和相结构, 经实验室模拟金属大气腐蚀实验后观察其腐蚀形貌。结果表明, 随着 Al 含量的增加, Mg-Al 合金中  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 的数量明显增加; 不存在  $\beta$  相的镁合金表面腐蚀产物较少, 基体腐蚀较浅, 存在  $\beta$  相的镁合金表面腐蚀产物较多, 基体出现较深的腐蚀坑;  $\beta$  相的数量与分布的不同是镁合金腐蚀形貌存在差异的主要原因。

**关键词:** 镁合金 铝含量 显微组织 大气腐蚀

**中图分类号:** TG174.3<sup>1</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2007) 05-0269-05

## 1 前言

镁及其合金是 21 世纪满足轻质化、环保化发展最具潜力的结构材料。但是由于镁及镁合金的耐腐蚀能力差, 限制了它们的广泛应用。镁合金中 Mg-Al 系列合金在工业中应用较多。在铸造过程中, 由于冷却速度很快, 当 Al 含量超过其在 Mg 中的室温溶解度时, 往往会在初生的  $\alpha$  相晶界上分布有  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ )。其中,  $\beta$  相周围的  $\alpha$  相为共晶结构, 称为共晶  $\alpha$  相, 其特点是含铝浓度较高。镁合金的显微组织对镁合金在溶液中腐蚀行为的影响, 已有为数不少的相关研究<sup>[1-8]</sup>。多数研究认为  $\beta$  相的电位高于  $\alpha$  相或共晶  $\alpha$  相, 在一定条件下  $\beta$  相作为电偶对的阴极相, 促进  $\alpha$  相或共晶  $\alpha$  相的腐蚀。大气环境是镁合金最为重要的应用环境之一, 在该环境下镁合金所发生的腐蚀与在溶液中发生的腐蚀不尽相同<sup>[9]</sup>。大气腐蚀的发生与环境中污染物在镁合金表面上的沉积位置或存在形式有很大关系, 而且对于一定微结构的合金材料, 微电偶作用受环境条件制约。

本研究通过在纯 Mg 中添加不同含量的 Al, 得到 3 种具有不同显微组织特征的 Mg-Al 二元合金。在试样表面沉积 NaCl 盐粒后, 进行实验室模拟金属大气腐蚀试验, 从而了解不同铝含量镁合金的显微组织对由 NaCl 盐粒诱发的大气腐蚀行为的影响。

## 2 实验方法

以工业纯 Mg (99.9%) 和纯 Al (99.7%) 为原料, 向纯 Mg 中分别添加 3.4 mass%、9.3 mass% 和 20.7 mass% 的纯 Al, 采用气体保护, 电阻坩埚炉加热至 730 °C, 保温 30 min 后倒入金属型中冷却。所得 3 种合金分别称为 3Al、9Al 与 21Al 镁合金。试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm, 经预磨、抛光处理后, 在丙酮中超声清洗 20 min, 干燥待用。用型号为 100 型的电动气溶胶喷雾器, 将 10% NaCl 乙醇水溶液喷雾沉积在试样表面, 吹干称重。选取表面沉积量大约为 0.12 mg/cm<sup>2</sup> 的试样, 进行实验室模拟金属大气腐蚀实验, 相对湿度为 93% ± 5%, 水浴温度控制在 25 °C ± 1 °C。试样在腐蚀箱中总计暴露 40 d, 每 10 d 取样一次, 用型号为 XL-30FEG (PHILIPS) 扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀产物形貌及基体的腐蚀状况。

用 SEM 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 3 种不同 Al 含量镁合金的显微组织 (酒石酸腐蚀) 和相结构, 并通过能谱分析 (EDAX) 辅助鉴别合金中存在的共晶相。

## 3 结果和讨论

### 3.1 不同 Al 添加量镁合金的显微组织分析

向纯 Mg 中添加不同含量的纯 Al, 形成的 Mg-Al 二元合金, Al 含量不同, 这将直接影响镁合金的显微组织与相组成。图 1 为 3 种不同铝含量镁合金的 XRD 图谱。可见, 3Al 镁合金中没有出现明显的  $\beta$  相的衍射峰, Al 主要以固溶的形式存在于

定稿日期: 2007-04-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50571105)

作者简介: 贾瑞灵, 1971 年生, 女, 博士生, 从事大气腐蚀研究

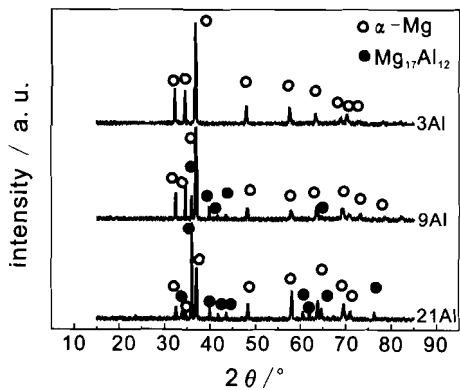


Fig.1 XRD patterns of magnesium alloys with different Al content

Mg基体中。而在9Al与21Al镁合金中,除了基体 $\alpha$ 相外,还出现了明显的 $\beta$ 相衍射峰。

图2为3种不同Al含量的镁合金的SEM形貌。结合XRD分析结果(图1)知,3Al镁合金基本为单相合金(图2a),9Al与21Al镁合金由 $\alpha$ -Mg、 $\beta$ 相及共晶相组成(图2b、图2c)。Al含量越高,合金中 $\beta$ 相所占体积分数越多。9Al镁合金各组成相的EDAX成分分析表明,基体 $\alpha$ -Mg中Al的平均含量约为6 mass%, $\beta$ 相中Al的平均含量则高达37 mass%。 $\beta$ 相周围的阴影区域Al的平均含量约为13 mass%,所以阴影区域应该为Al浓度较高的共晶相。21Al镁合金的部分共晶相已经蚀刻出来,呈层片状(图2c),EDAX测得其Al平均含量约为15 mass%,高于21Al镁合金基体中的Al平均含量

(11 mass%)。

### 3.2 实验室模拟金属大气腐蚀实验结果

NaCl盐粒沉积到3Al、9Al和21Al镁合金试样表面的最初形态见图3。盐粒是通过沉降方式到达试样表面的,沉积的位置很随机。对于9Al、21Al双相镁合金(图3b、图3c),盐粒在 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相上都有沉积,不存在优先选择沉积的倾向。

在实验室模拟金属大气腐蚀的实验中,在高湿度气氛作用下,NaCl盐粒逐渐溶解,部分Cl<sup>-</sup>随薄液膜向周围区域扩展。随着暴露时间的延长,在NaCl盐粒及周围出现了明显的腐蚀产物。

图4分别为暴露10 d与40 d后3Al、9Al与21Al镁合金表面的腐蚀产物形貌。暴露时间不同,3Al(图4a、图4d)、9Al(图4b、图4e)以及21Al镁合金(图4c、图4f)腐蚀产物形态并未发生明显变化。暴露时间相同情况下,3Al镁合金的腐蚀产物相对较少(图4a、图4d),分布比较分散。9Al与21Al镁合金腐蚀产物形貌相似,腐蚀产物不但聚集突起于表面,而且表面受到腐蚀的面积较大,明显比3Al镁合金腐蚀产物多。根据先前的研究结果<sup>[10]</sup>可知,3Al、9Al与21Al镁合金腐蚀产物的组成也有差别,3Al镁合金的腐蚀产物主要为 $Mg(OH)_2$ 和 $Mg_2Cl(OH)_3 \cdot 4H_2O$ 。9Al镁合金除上述两种主要腐蚀产物外,还生成了镁铝尖晶石相 $MgAl_2O_4$ 。21Al镁合金中的 $MgAl_2O_4$ 更多,同时出现了 $MgAl_2C_2$ 、 $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$ 等结构复杂的腐蚀产物。

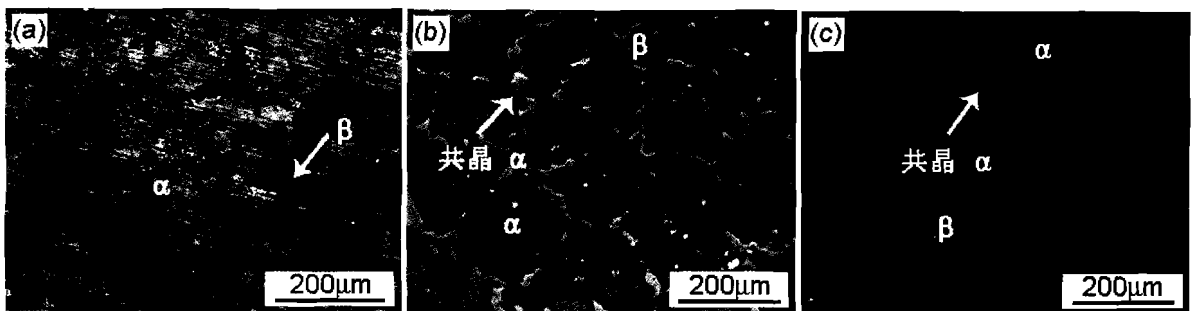


Fig.2 SEM morphologies of (a) 3Al-Mg alloy, (b) 9Al-Mg alloy, (c) 21Al-Mg alloy

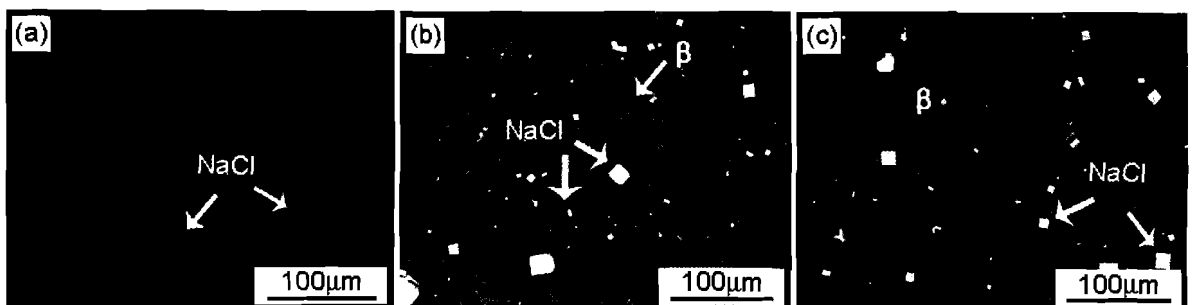


Fig.3 Initial morphologies of (a) 3Al-Mg alloy, (b) 9Al-Mg alloy and (c) 21Al-Mg alloy with deposited NaCl

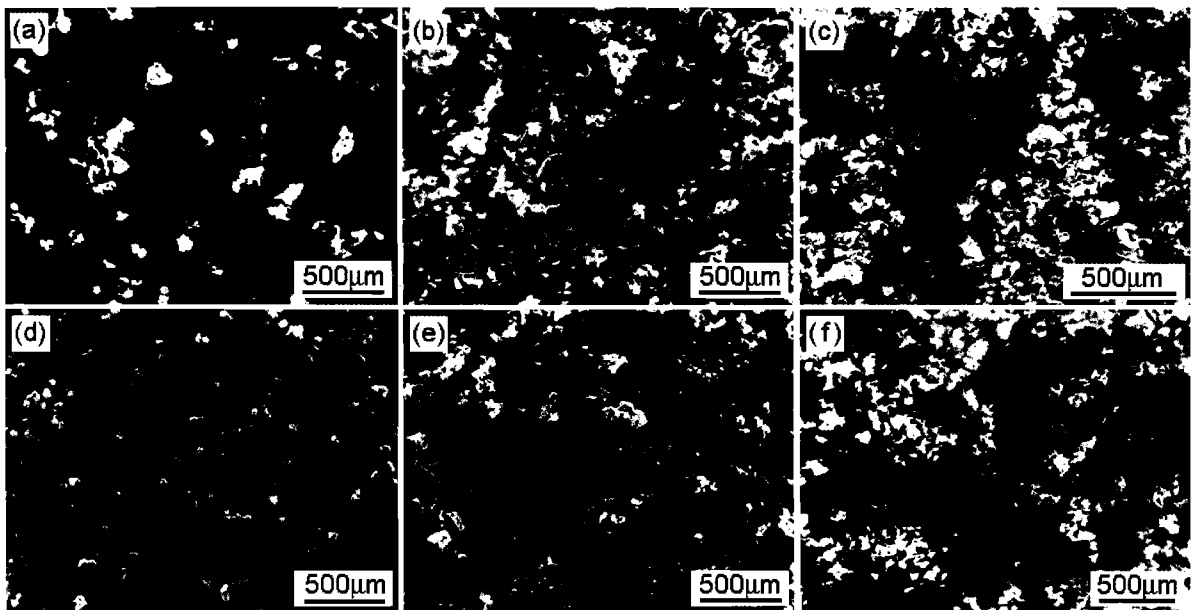


Fig.4 Morphologies of magnesium alloys with different Al content after exposure for (a,b,c) 10 days or (d,e,f) 40 days (a,d) 3Al-Mg alloy; (b,e) 9Al-Mg alloy; (c,f) 21Al-Mg alloy

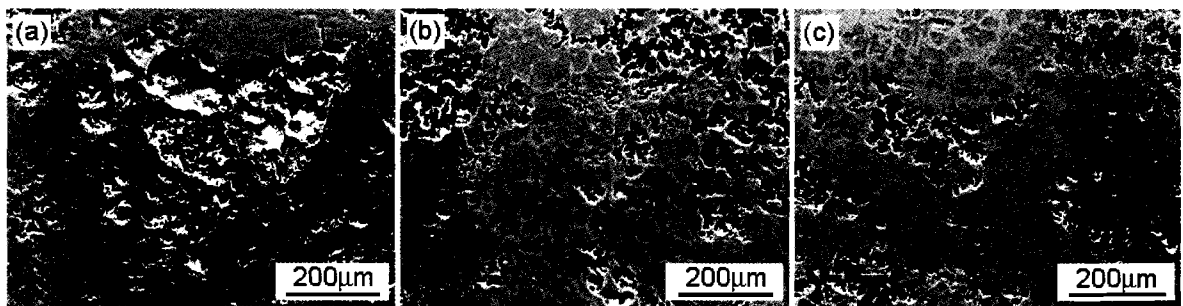


Fig.5 Morphologies of substrate (a) 3Al-Mg alloy, (b) 9Al-Mg alloy and (c) 21Al-Mg alloy after 40 days exposure (corrosion products removed)

将试样表面的腐蚀产物去除,基体腐蚀形貌见图 5。可见,3Al 镁合金的基体腐蚀比较浅(图 5a),只在局部出现较深的腐蚀孔洞。9Al、21Al 镁合金基体发生腐蚀的部位,大多是深的腐蚀坑(图 5b、图 5c)。由此可见,在实验室模拟金属大气腐蚀实验中,由 NaCl 盐粒诱发的双相镁合金的腐蚀比单相镁合金更严重。

### 3.3 腐蚀机理分析

从以上实验结果可知,Mg-Al 合金中 Al 含量的多少决定了合金中  $\beta$  相的数量,而  $\beta$  相对镁合金的大气腐蚀行为有着重要影响。关于双相镁合金在溶液中开始发生腐蚀的位置,有研究者<sup>[5]</sup>认为从  $\alpha$  相的晶粒边界开始,也有研究者<sup>[8]</sup>认为从  $\alpha$  相的晶粒中心开始。本研究中镁合金大气腐蚀发生的起始位置是 NaCl 盐粒沉积的位置。在 NaCl 盐粒沉积到试样表面的初期,盐粒以晶态存在(图 3)。在湿

度很高的环境中,NaCl 盐粒将会吸水,形成不同直径的半球形的液滴<sup>[10]</sup>,使得局部  $\text{Cl}^-$  的浓度较高,该区域的电位优先达到临界点蚀电位,因此首先发生腐蚀。暴露 10 d 后 9Al 镁合金中不同相的腐蚀形貌(图 6)显示,不同相均可能成为腐蚀开始发生的位置。图 6a 中腐蚀自  $\alpha$  相开始,图 6b 中腐蚀自共晶  $\alpha$  相开始,图 6c 中腐蚀自  $\beta$  相开始。

图 7 为 3 种不同 Al 含量镁合金暴露 40 d 后的截面形貌图。可见,3Al 镁合金的腐蚀仅在表层(图 7a),而 9Al 与 21Al 镁合金腐蚀的则较深(图 7b、图 7c),随着暴露时间的延长,在不同的相上开始的腐蚀进程有所不同。从  $\alpha$  相开始的腐蚀,会一直沿纵向深入腐蚀,直到遇到  $\beta$  相后腐蚀受到阻碍;而从  $\beta$  相开始的腐蚀(图 7b、图 7c),一旦腐蚀进行过程中接触到  $\alpha$  相,腐蚀就会转而沿着  $\alpha$  相进行(图 7b、图 7c 圈处)。

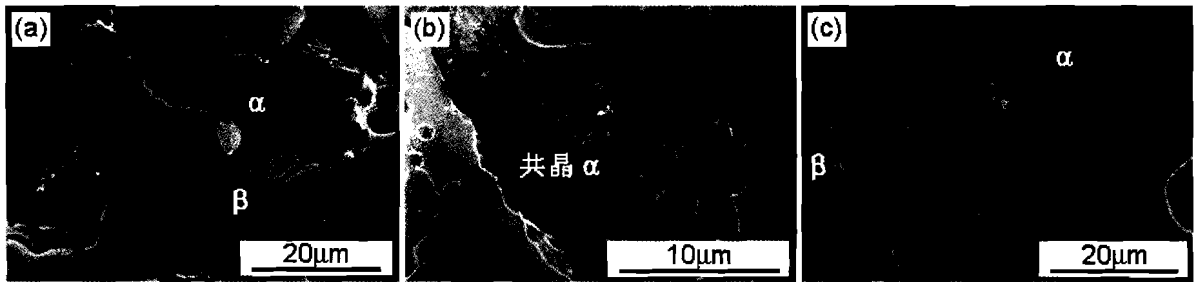


Fig.6 Corrosion morphologies of different phase in 9Al-Mg alloy after 10 days exposure

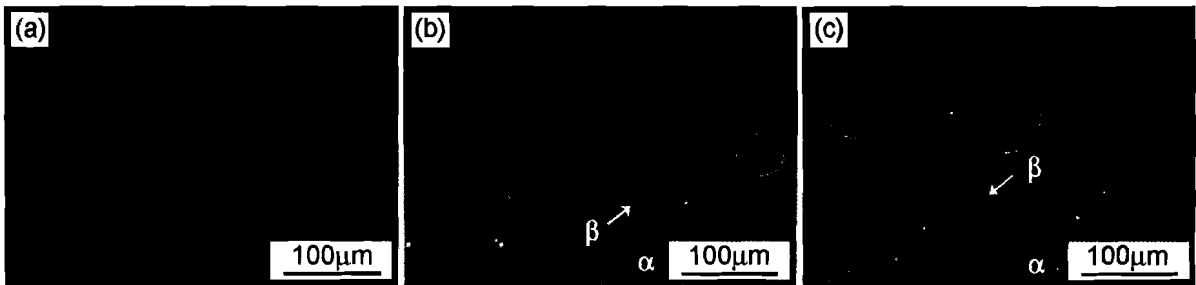


Fig.7 Cross-section morphologies of (a) 3Al-Mg alloy, (b) 9Al-Mg alloy and (c) 21Al-Mg alloy after exposure of 40 days

对于 3Al 镁合金,由于不存在第二相的电偶驱动,引起腐蚀的原因比较单一,即在 NaCl 盐粒沉积的位置及其周围  $\text{Cl}^-$  浓度较高的部位发生点蚀。9Al 与 21Al 镁合金腐蚀比较严重的原因除了由  $\text{Cl}^-$  引起点蚀之外,还在于  $\beta$  相。在  $\beta$  相的阴极驱动作用下, $\alpha$  相向纵深方向发生了腐蚀(图 7b、图 7c)。9Al 与 21Al 镁合金基体在腐蚀形貌上也有不同,21Al 镁合金表面的腐蚀孔洞相对独立(图 5c),9Al 镁合金的腐蚀孔洞则呈现连续的长条状(图 5b)。从截面形貌上观察,虽然 9Al 与 21Al 镁合金的腐蚀大多沿着  $\alpha$  相向纵深方向发展(图 7b、图 7c),但是 21Al 镁合金向纵向发展的腐蚀明显受到  $\beta$  相的阻碍,腐蚀的深度不及 9Al 镁合金(图 7c)。这种差异是由于  $\beta$  相在两种合金中的数量和分布不同的缘故:9Al 镁合金中  $\beta$  相的数量相对少,分布也不连续;21Al 镁合金中  $\beta$  相的数量较多而且连续。根据 Song<sup>[5]</sup>提出的  $\beta$  相对镁铝合金腐蚀行为的影响机制,9Al 镁合金中的  $\beta$  相可能起到了电偶加速效应,即  $\beta$  相促进基体的腐蚀;而 21Al 镁合金中  $\beta$  相有阻挡腐蚀进一步深入发展的作用。

#### 4 结论

(1) Mg-Al 二元合金中 Al 含量决定合金中  $\beta$  相的数量, $\beta$  相的数量与分布,对镁合金的大气腐蚀行为有重要影响。3Al 镁合金不受第二相的阴极驱动作用,腐蚀不及双相的 9Al 与 21Al 镁合金严

重。21Al 镁合金中  $\beta$  相的数量较多而且连续,有阻挡腐蚀沿纵深方向继续发展的作用。

(2) 镁合金的大气腐蚀在盐粒沉积的位置开始发生,即腐蚀可以在镁合金中沉积有 NaCl 盐粒的任何相上开始,但腐蚀主要沿着  $\alpha$  相发展。

#### 参考文献

- [1] Lunder O, Aune T K R, Nisancioglu K. Effect of Mn additions on the corrosion behaviour of mould-cast magnesium ASTM AZ91 [J]. *Corrosion*, 1987, 43 (5):291-295
- [2] Lunder O, Lein J E, Aune T K R, et al. The role of the  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 [J]. *Corrosion*, 1989, 45 (9):741-748
- [3] Beldjoudi T, Fiaud C, Robbiola L. Influence of homogenization and artificial ageing heat treatments on corrosion behaviour of Mg-Al alloys [J]. *Corrosion*, 1993, 49 (9): 738-745
- [4] Uzan P, Eliezer D, Aghion E. The effect of the  $\beta$  phase and heat treatment on the corrosion behaviour of magnesium AZ91 alloy [J]. *Synthesis of Lightweight Metals*, 1999, 3:171-176
- [5] Song G L, Atrens A, Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. *Corros. Sci.*, 1999, 41:249-273
- [6] Song G L, Atrens A. Understanding magnesium corrosion [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2003, 5 (12): 837-858
- [7] Mathieu S, Rapin C, Steinmetz J, et al. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys [J]. *Corros. Sci.*, 2003, 45:2741-2755
- [8] Ambat R, Aung N N, Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42: 1433-1455
- [9] Wang F P, Li X G, Lin C, et al. Atmospheric corrosion behavior

of AZ91D magnesium alloy in Beijing area[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2004, (24)6:345-349  
(王风平. AZ91D 镁合金在北京地区的大气腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, (24)6:345-349)

[10] Neufeld A K, Cole I S, Bond A M, et al. The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition [J]. Corros. Sci., 2002, 44:555-572

## INFLUENCE OF ALUMINUM CONTENT ON MICROSTRUCTURE AND ATMOSPHERIC CORROSION BEHAVIOR OF MAGNESIUM-ALUMINUM ALLOYS

JIA Ruiling<sup>1,3</sup>, YAN Chuanwei<sup>2</sup>, WANG Fuhui<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science & Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;  
2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016; 3. College of Materials Science & Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051)

**Abstract:** Microstructure and phase constituent of magnesium-aluminum alloys adding different aluminum content (3.4 mass%, 9.3 mass%, 20.7 mass%) were investigated utilizing the scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive analysis of X-ray (EDAX) and X-ray diffraction (XRD). The influence of microstructure on the corrosion morphologies was observed after corrosion tests in laboratory simulated atmosphere. The results indicated that magnesium-aluminum alloys with different aluminum content in the atmospheric environment had different corrosion behavior due to amount and distribution of the  $\beta$  phase ( $Mg_{17}Al_{12}$ ). Mg-3Al alloy was approximately single-phase alloy, while Mg-9Al alloy and Mg-21Al alloy were two-phase alloys. There were more  $\beta$  phase in Mg-21Al alloy than in Mg-9Al alloy because of its higher aluminum content. Mg-3Al alloy exhibited better atmospheric corrosion resistance than Mg-9Al alloy and Mg-21Al alloy. There were fewer corrosion products on the surfaces of Mg-3Al specimens, while severe corrosion was found to take place in both Mg-9Al alloy and Mg-21Al alloy due to the presence of the  $\beta$  phase in them. More specifically, it was discovered that due to the absence of the couple-actuation of  $\beta$  phase, the corrosion of single-phase alloy Mg-3Al may be attributed solely to the pitting caused by high concentration of  $Cl^-$  near the NaCl deposits. However, with Mg-9Al alloy and Mg-21Al alloy, a more important factor for corrosion is the presence of  $\beta$  phase. Under couple-actuation of the negative of  $\beta$  phase,  $\alpha$  phase causes a corrosion along the depth extent.

**Key words:** magnesium alloy, aluminum content, microstructure, atmospheric corrosion