

# 触变成型镁合金 AZ91D 在兰州城市 大气中的腐蚀行为研究

徐卫军<sup>1,2</sup>, 马颖<sup>1</sup>, 吕维玲<sup>1</sup>, 陈体军<sup>1</sup>, 李元东<sup>1</sup>, 郝远<sup>1</sup>

1. 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州理工大学, 兰州 730050

2. 甘肃联合大学 理工学院, 兰州 730000

**摘要:**研究了兰州大气中触变成型镁合金 AZ91D 的腐蚀行为. 结果表明:发生的腐蚀是与降水有关的电偶腐蚀,湿度是影响腐蚀过程的主要因素之一;腐蚀发生在原固相区的  $\alpha$  相和液相区的共晶  $\alpha$  相,  $\beta$  相作为腐蚀的阴极区;  $\alpha$  相表面形成的表面膜和龟裂是  $\alpha$  相腐蚀加剧的主要控制因素. 腐蚀产物与大气中的腐蚀性气体  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  有关.

**关键词:**镁合金;触变成型;大气腐蚀;表面膜;  $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  相.

**中图分类号:** TG172.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1002-6495(2007)01-0031-04

## ATMOSPHERE CORROSION BEHAVIOR OF THIXOFORMED AZ91D MAGNESIUM ALLOY AT LANZHOU

XU Wei-jun<sup>1,2</sup>, MA Ying<sup>1</sup>, LV Wei-ling<sup>1</sup>, CHEN Ti-jun<sup>1</sup>, LI Yuan-dong<sup>1</sup>, HAO Yuan<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Gansu advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2. Science and Technology College of Gansu Lianhe University, Lanzhou 730000

**Abstract:** The atmospheric corrosion behavior of thixoformed AZ91D magnesium alloys at Lanzhou was studied. The corrosion which is galvanic corrosion is related to rain fall, the humidity is one of the main factors of influencing the corrosion process. The corrosion takes place in the area of  $\alpha$  phase, however  $\beta$  phase acts as cathode. The existence and cracking of the formed surface scale on AZ91D alloy may play a significant factor for enhancing the corrosion process. The formation of corrosion products may be related to corrosive components ( $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$ ) in the atmosphere.

**Key Words:** magnesium alloy; thixoformed; atmosphere corrosion; surface films;  $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  phase

镁合金在大气中的使用是最为广泛的,关于其在大气中的腐蚀行为已经有许多研究者进行了研究,镁的大气腐蚀主要是水参与的电偶腐蚀,其耐蚀性主要取决于大气的湿度及污染程度. 新鲜的镁合金表面暴露在干燥大气中首先形成一层灰色的薄膜<sup>[1]</sup>,并且这种薄膜对进一步的氧化腐蚀有一定的阻碍作用,但是这种阻碍十分有限,除非有很好的涂层保护. 一般地,潮湿的大气对镁合金的腐蚀,只有当同时存在腐蚀性颗粒的附着时或可溶性腐蚀物质溶于吸附水时才发生作用. 如果大气清洁,即使湿度达到 100%,镁合金表面只有

一些分散的腐蚀点. 大气中的  $\text{CO}_2$  和污染物对镁的腐蚀有很重要的影响,  $\text{CO}_2$  可以减缓镁及镁合金在大气中腐蚀速率,这是因为与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相比,  $\text{MgCO}_3$  显示更加稳定的热力学性能<sup>[2]</sup>,氧对镁合金的腐蚀不产生影响<sup>[3]</sup>. 当镁合金暴露于大气中时,在形成表面膜时,合金中的其它合金元素也会改变表面膜的组成及性能<sup>[4]</sup>, Kruger 及其合作者研究发现含 Al 的 Mg 合金形成的膜与 Al 的含量有关,这意味着 Al 的含量控制膜的化学性质和物理性质<sup>[5]</sup>. 对 AZ 系列镁合金,在大气腐蚀产物除  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  外,还有  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 在含有  $\text{SO}_2$  的地区,腐蚀产物存在  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6,7]</sup>. 触变成型镁合金加工方式的改变使得合金组织发生了改变,因此,触变成型镁合金在大气中的腐蚀行为和传统铸造镁合金腐蚀行为之间的区别是值得进行研究的,本文对触变成型 AZ91D 镁合金在城市大气下的腐蚀行为进行了观察研究,建立在城市环境中镁合金腐蚀行为的机理及影响因素.

收稿日期:2006-01-09 初稿;2006-03-24 修改稿

基金项目:中国-新西兰政府间国际科技合作项目  
(2002DFG00020), 863 领域重点国际合作项目  
(2002AADF3303).

作者简介:徐卫军(1963-),男,博士研究生,副教授,从事镁合金的腐蚀与防护研究.

Tel: 13919285067 E-mail: xuwj@lut.cn

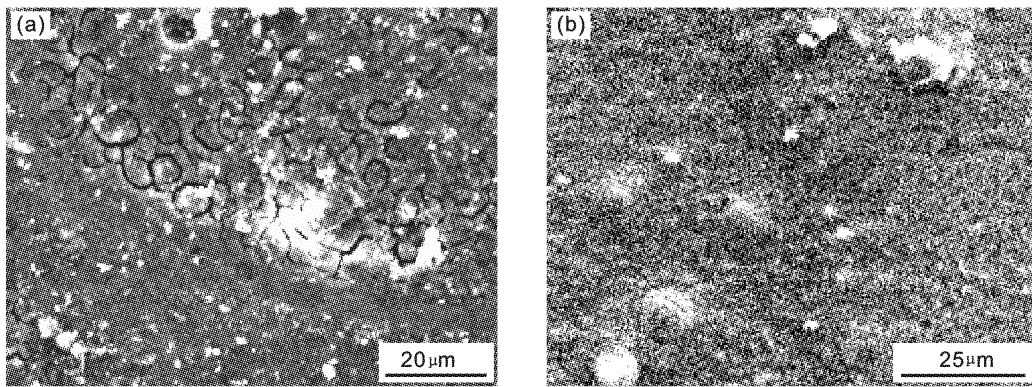


Fig. 1 Surface morphology of corroded of AZ91D alloys (a) Outdoor for 12 months (b) Indoor for 12 months

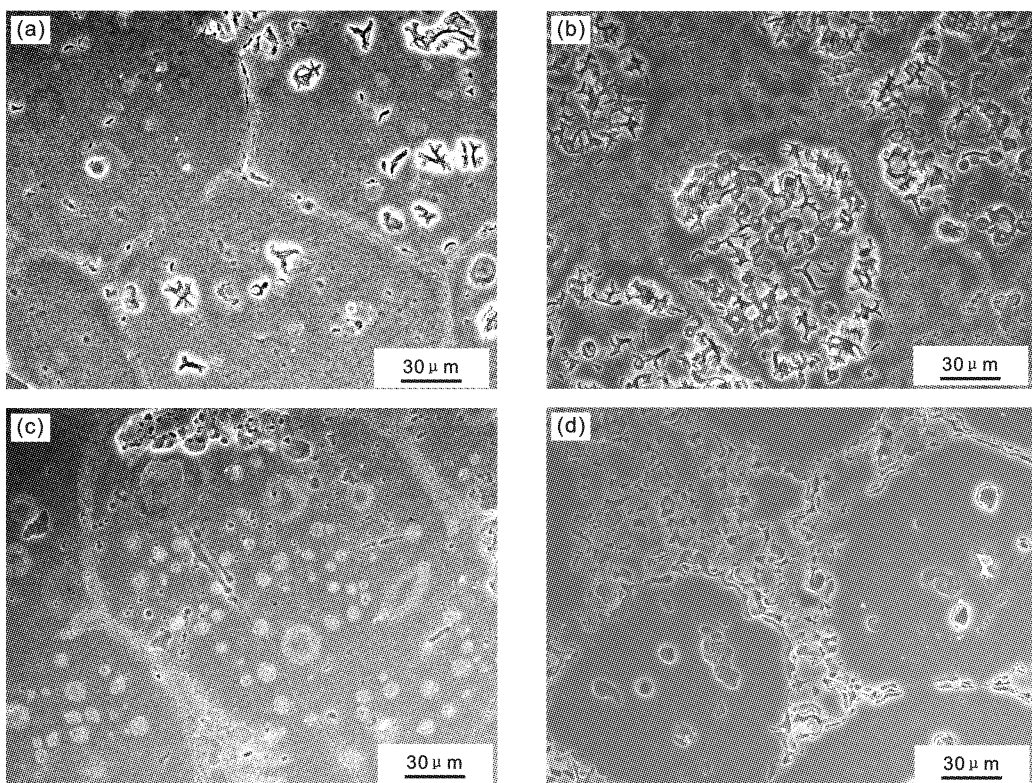


Fig. 2 Surface morphology of corroded AZ91D alloy (removal of corrosion product)

(a) Outdoor for 6 months, (b) Outdoor for 12 months, (c) Indoor for 6 months, (d) Indoor for 12 months

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

实验用合金在 5 kg 电阻坩埚炉中熔炼. 所用炉料为商品 AZ91D 镁合金锭. 覆盖剂为 RJ2, 精炼剂自制, 熔炼温度为 780 °C, 浇注温度 710 °C. 将金属型制得 AZ91D 合金锭, 通过保温加热的方式获得半固态组织, 经 10000N 压力机获得 100 mm × 35 mm × 15 mm 的半固态压铸试样. 将半固态压铸试样切为 35 mm × 9 mm × 5 mm 的片, 在接近边缘处打 1 mm 孔. 试验用镁合金的实际成分经化学分析结果为 (mass%): 8.3 ~ 9.7 Al, 0.15 ~ 0.50 Mn, 0.35 ~ 1.0 Zn, 0.10 Si, 0.030 Cu, 0.002 Ni, 0.005 Fe, 其它为 0.02, 余量 Mg. 其中 Zn、Si、Cu、Ni、Fe 均为上限值.

### 1.2 实验方法

将一组试样保护压铸面, 其余面经 1200# SiC 砂纸打磨并抛光, 另一组所有面都经 1200# SiC 砂纸打磨并抛光, 再依次用去离子水, 丙酮经超声清洗, 空气中晾干. 精确测量样品表面积 0.01 mm<sup>2</sup>, 并精确称重至 0.01 mg, 实验试样观察表面变化, 用 CrO<sub>3</sub> (180 g/L) + AgNO<sub>3</sub> (10 g/L) 沸腾溶液煮 5 min 去除腐蚀产物, 经蒸馏水, 丙酮超声清洗后吹干放入干燥器经 24 h 后精确称重至 0.01 mg, 计算腐蚀速率 (mg/cm<sup>2</sup> · d), 用 JSM-67F 进行 SEM 观察试样表面腐蚀形貌, 用 EP-MA-1600 电子探针分析腐蚀产物中所含元素及分布.

### 1.3 试验地点与时间

实验地点在甘肃兰州理工大学校园内, 所有试样用尼龙线自由悬挂置于实验室室内及室外, 室内通风良好, 试样不

考虑朝向,每个数据为两个平行试片取其平均值获得.兰州气候属中温带大陆性气候,年平均气温 11.2℃,年均降水量 327 mm,空气污染物主要是悬浮物固体粒子,实验时间 2004 年 5 月 25 日-2005 年 5 月 25 日,分别于 3 个月,6 个月,9 个月,12 个月分批取下.

## 2 结果与分析

### 2.1 表面腐蚀形貌观察

在室外大气中腐蚀后的 AZ91D 镁合金试样少部分表面有灰黑色斑状腐蚀产物覆盖,失去金属光泽,但没有完全覆盖;3 个月后整个表面变为灰色腐蚀产物所覆盖,且出现了白色圆形小斑点;6 个月后腐蚀较严重,白色圆形小斑点增多,随时间增长其表面可见腐蚀产物增多.室内样短期仍保持金属光泽,随时间增加金属光泽逐渐变暗,图 1 是腐蚀 12 个月未去除腐蚀产物的外观组织形貌.图 1a 中黑色部分为腐蚀产物龟裂形成的裂纹形态.

### 2.2 腐蚀后的 SEM 分析

从图 2 中我们看到,腐蚀状况在同等条件下,室内样表面平坦光滑,腐蚀发生位置主要发生在原液相区即  $\beta$  相和共晶  $\alpha$  相区,室外样主要发生在  $\alpha$  相上,即原固相区,有与龟裂

纹相符的腐蚀痕迹.这是因为在城市室外大气环境中,试样处于干湿交替不断循环中,特别是在室外降雨的高湿度条件下,表面吸附形成一层薄液膜,大气中腐蚀介质溶解于薄液膜中,发生电化学反应;当湿度下降时,试样又恢复干燥状态,水膜不断蒸发,反应生成的腐蚀产物不断沉积下来,随着时间的延长,表面生成的腐蚀产物膜增厚并且发生龟裂,膜愈厚则发生龟裂的情况愈严重.

由于 AZ91D 镁合金表面腐蚀产物膜形成裂纹和缝隙后,大气环境中的腐蚀气体及固体可溶性电解质在此处溶解于吸附水(来源为雨水)中,形成电解质溶液,通过裂纹形成的通道,腐蚀介质很容易进入到基体表面与基体金属发生反应,使腐蚀不断向基体深入,造成在这些区域发生局部腐蚀,使得 AZ91D 镁合金表面局部腐蚀严重,由于  $\alpha$  相镁含量高于组织其它部分而且较为完整,在发生腐蚀时形成的腐蚀产物能够附着于  $\alpha$  相表面,当环境湿度的变化使得表面腐蚀产物膜反复湿润-干燥-湿润循环时,龟裂就会发生并且不断的随降雨发生沿龟裂纹发生间歇性基体金属腐蚀,室外试样的环境正好符合这类情况,因而就留下了和龟裂纹相同的腐蚀痕迹(图 3 和图 1).

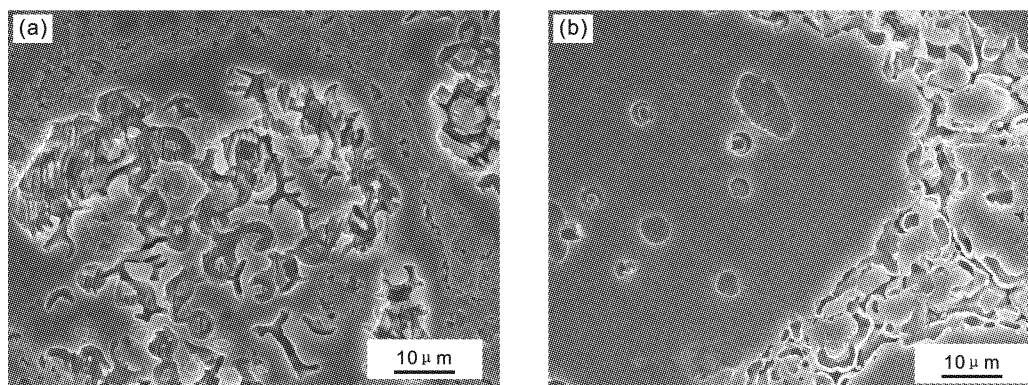


Fig. 3 Surface morphology of AZ91D alloy (a) Outdoor for 12 months, (b) Indoor for 12 months

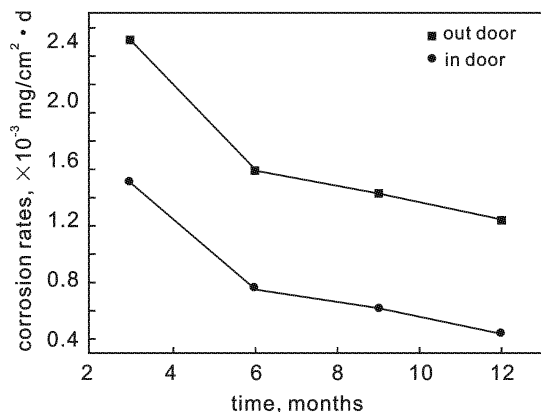


Fig. 4 Corrosion rates of AZ91D alloys in different conditions

### 2.3 腐蚀速率曲线分析

从腐蚀速率曲线(图 4)来看,室外的腐蚀速率大于室

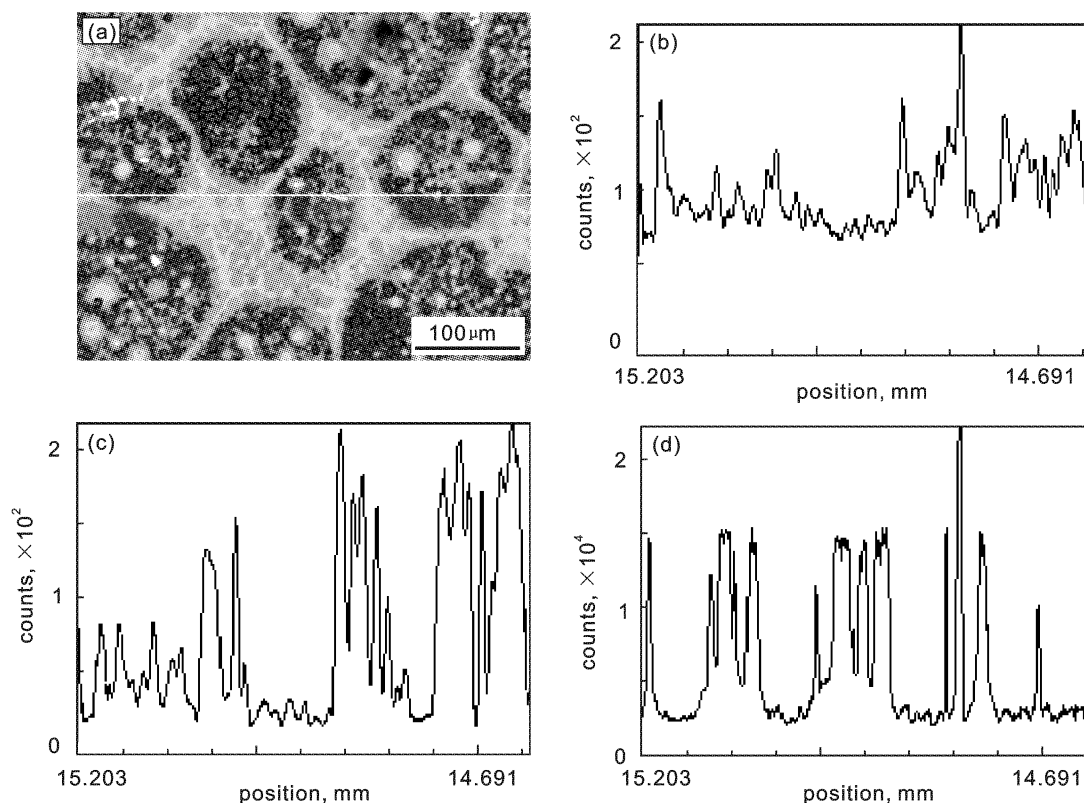
内. 随着时间的增加,其腐蚀速率都呈下降趋势,这是因为在实验初期 AZ91D 镁合金表面腐蚀产物膜还没有形成,腐蚀处于表面膜形成期,膜对内部金属的保护不足于阻止腐蚀的进行,腐蚀速率较大.随着时间的增加,表面腐蚀产物膜形成并且加厚,使得合金的内部被保护起来,腐蚀主要在龟裂纹处和共晶从  $\alpha$  相区域发生,该区域面积较小,因而腐蚀速率降低.

### 2.4 用电子探针分析腐蚀产物

经电子探针分析得到触变成型 AZ91D 大气腐蚀的腐蚀产物中元素分布(对应扫描长度及位置为图 5-A 中的白线),可检测到除合金元素外主要是 C、S,其分布特征 S 元素主要分布在原固相区的  $\alpha$  相表面,见图 5-C 所示,C 分布区域不很明显, $\alpha$  相表面相对多一些,(图 5-D 所示 Al 含量高是组织中的原液相区即  $\beta$  相主要存在区域).电子探针分析 Ca 元素存在很少,可判定固形污染颗粒在表面的沉积可以忽略.

## 3 结论

1. 触变成型 AZ91D 镁合金大气腐蚀室外腐蚀较室内腐



**Fig. 5** Elements distribution of corrosion products (a) BSE image of corrosion surface, (b) Distribution of C, (c) Distribution of S, (d) Distribution of Al

蚀严重.

2. 造成室外腐蚀严重的原因主要是湿度的变化引起腐蚀层龟裂,特别是降水引起的湿度的剧烈变化使得腐蚀介质沿龟裂纹进入,加剧了基体金属的腐蚀.

3. 室内试样腐蚀主要发生在组织的原液相区的共晶  $\alpha$  相,这是主要因为原固相区完整的表面膜阻止了腐蚀的进一步发生.

4. 室外试样腐蚀主要发生在组织的原固相区即  $\alpha$  相区,腐蚀形貌呈龟裂纹状,这是因为原固相区的表面膜由于湿度变化造成龟裂,龟裂纹中吸附的水溶解环境中的腐蚀性物质并沿龟裂开口接触基体金属造成基体金属继续腐蚀造成的.

5. 腐蚀产物中 S 元素和 C 元素主要分布在  $\alpha$  相区表面.

#### 参考文献:

[1] NS McIntyre, C Chen. Role of impurities on Mg surface under

ambient exposure conditions [J]. Corrosion Science, 1998, 39: 1696.

[2] R Lindstrom, LG. Johansson, G E Thompson. Corrosion of magnesium in humid air [J]. Corrosion science, 2004, 46: 1141.

[3] Genevieve Baril, Nadine Pebere. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions [J]. Corrosion Science, 2001, 43: 471

[4] B. S. You, W. W. Park, I. S. Chang. The effect of calcium addition on the oxidation behavior in magnesium alloys [J]. Scripta mater. 2000, 42: 1089.

[5] Makar G L, Kruger J. Corrosion of magnesium [J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3): 138

[6] 林翠, 李晓刚, 李明, 等. Mg 合金 AZ91D 在城市大气环境中的腐蚀行为. 金属学报. 2004, 40(1): 191

[7] 郑奔非, 曹莉亚. 镁合金的大气腐蚀试验研究. 稀有金属 [J]. 2004, 28(1): 101