

稀土在镁合金腐蚀防护中的应用

张清, 李全安, 文九巴, 张兴渊

河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003

摘要:综述了镁合金的腐蚀特性与防护措施,介绍了稀土在镁合金腐蚀防护上的应用,探讨了稀土对镁合金耐腐蚀性能的影响作用.

关键词:稀土应用;镁合金;腐蚀防护

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)02-0119-03

APPLICATION OF RARE EARTH IN CORROSION PREVENTION OF MAGNESIUM ALLOY

ZHANG Qing, LI Quan-an, WEN Jiu-ba, ZHANG Xing-yuan

School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003

Abstract: The corrosion characteristics and corrosion prevention technology of magnesium alloy are briefly reviewed. The applications of rare earth in corrosion prevention of magnesium alloys are described. And the effects of rare earth on the corrosion resistance of magnesium alloys are discussed. It is hoped to provide thinking for the development of corrosion resistant magnesium alloys.

Keywords: application of rare earth; magnesium alloy; corrosion prevention

镁的密度小(1.74 g/cm³),仅为钢的1/4,铝的2/3,是最轻的金属结构材料,由它制成的镁合金具有密度低、比强度高特性^[1~6].此外,镁合金的弹性模量低(约为45 GPa),阻尼减振性能优越,能承受较大的振动载荷^[7~9].因而镁合金是非常理想的轻质结构材料,被誉为21世纪绿色工程金属结构材料^[10],在航空航天、汽车制造、电子通讯、生物医学等领域都得到了应用^[11~10].但是,镁的化学性质活泼,平衡电位较低(-2.34 V),在常用介质中的电位都很低,在NaCl溶液中的电位是所有结构金属中最低的^[11~15].此外,镁的氧化膜疏松,不像铝的氧化膜那样致密而有保护性,所以镁合金的耐腐蚀性能较差,长期以来严重制约了镁合金的开发和广泛应用,使镁合金的优良性能得不到充分发挥.

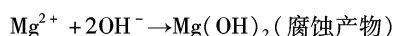
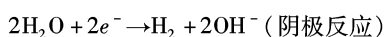
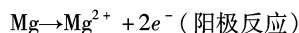
然而,向镁合金中加入稀土元素,能够净化合金液,改善合金的铸造性能,细化和改善组织结构,提高力学性能以及抗氧化性能和蠕变性能^[10],同时还能够提高镁合金的耐腐蚀性能,这为进一步开发高质量的镁合金注入了新的活力.本文对镁合金的腐蚀特性与防护措施作一简单综述,在此基础上对稀土在镁合金腐蚀防护上的应用进行介绍,并对稀土对镁合金耐腐蚀性能的影响作用进行探讨,旨在为耐蚀镁合

金的开发提供思路和依据.

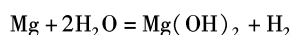
1 镁合金的腐蚀特性与防护措施

镁合金具有极高的化学和电化学活性,耐腐蚀性能较差,在酸性、中性和弱碱性溶液中都不耐蚀^[11~15].在pH值大于11的碱性溶液中,由于生成稳定的钝化膜,镁合金是耐蚀的.如果溶液中存在氯离子,会破坏镁表面的钝态,镁合金也会腐蚀.

镁合金的电化学腐蚀过程主要以析氢为主,以点蚀或全面腐蚀形式迅速溶解直至粉化^[14~21].一般认为,镁在水溶液中发生腐蚀时,反应过程可表示为^[15,17,20,21]:



总的腐蚀反应为:



将镁合金置于空气或溶液中,它的表面会生成一层氧化膜,或称为腐蚀产物膜,其结构一般可分为三层^[15,17]:最外层为小板状结构(2 μm),中间层为致密层(20 nm ~ 40 nm),第三层为蜂窝状结构(0.4 μm ~ 0.6 μm).三层结构呈现出一个共同的特点,即多孔状,这种氧化膜对镁合金基体并无良好的腐蚀防护作用.

镁合金经长时间腐蚀后,会有大量的腐蚀产物从表面脱落,腐蚀脱落产物主要由Mg(OH)₂、MgCO₃和MgO组成,其

收稿日期:2006-04-06 初稿;2006-07-02 修改稿

作者简介:张清(1974-),男,硕士,讲师,从事耐热、耐蚀镁合金研究

Tel:13526959711 E-mail:foxzq@126.com

中 MgCO_3 是腐蚀产物中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在干燥过程中与空气中的 CO_2 发生反应的结果^[15,17]。MgO 没有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 稳定, 初期生成 MgO, 随着时间延长, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐渐占据主导地位; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在表面较多, 越往基体内部越少, 而 MgO 的分布则相反^[15,17]。镁合金腐蚀产物的组成随腐蚀条件的不同而不同。

为了解决镁合金的腐蚀问题, 可以从三个方面加以考虑^[12,14,17]: 一是通过合金化, 向镁合金中添加能提高其耐腐蚀性的合金元素; 二是采用合理的热处理规范, 得到理想的显微组织; 三是通过表面防护, 用化学氧化或电化学氧化方法, 在镁合金表面生成一层致密完整的保护膜。

2 稀土在镁合金腐蚀防护上的应用

稀土可以作为合金元素加入镁合金, 也可以与热处理结合使用, 还可以用来在镁合金表面形成保护膜, 因而稀土可以全方位的介入镁合金的腐蚀防护, 在镁合金的腐蚀防护中起着十分重要的作用。

2.1 合金元素加入

稀土是提高镁合金性能的重要合金元素, 用稀土进行合金化是提高镁合金耐腐蚀性能的主要措施之一。

张勇、许越等人^[22]研究了添加稀土铈的镁合金 AZ91 在 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 结果表明, 经过扩渗稀土铈表面处理的 AZ91 镁合金, 稀土铈以化合态的形式存在于表层, 渗入的稀土元素铈起到净化合金表面、微合金化的作用, 使镁合金表面活性点减少或消失, 从而提高其耐蚀性。

段汉桥、王喜峰等人^[23,24]研究了 AZ91 + 1% RE (混合稀土) 在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 结果表明, 加入稀土元素后 AZ91 的耐腐蚀性能显著提高。段汉桥等人^[23]认为, AZ91 镁合金中加入稀土既抑制了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相对 α 相腐蚀的促进作用, 又加强了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相对镁合金腐蚀的阻碍作用, 从而对提高镁合金的耐腐蚀性能有利; 王喜峰等人^[24]认为, 稀土的加入可使晶粒细化, 具有强化晶界和相界的作用, 其改善镁合金的耐蚀性主要是抑制氢在阴极的析出从而抑制了腐蚀的阴极过程。

黄亮、黄元伟等人^[25]研究了添加稀土元素的 Mg-8Al 合金在 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 结果表明, 添加稀土元素能够改进镁合金腐蚀产物膜的组成和结构, 使镁合金析出相的阴极性减弱, 与铁生成复杂金属间化合物, 有效抑制铁对镁合金耐蚀性的有害作用, 从而明显增强镁合金的钝化和耐腐蚀性能。

2.2 与热处理结合使用

在镁合金中加入适量的稀土元素后, 再经过适当的固溶、时效处理或者固溶 + 时效处理, 可获得晶粒细小、 β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 相较多且分布较理想的显微组织, 从而使镁合金的耐腐蚀性能得到改善。

Lunder 等人研究发现^[26], 经过时效处理后含有 β 相的 AZ91 比经过溶解处理不含 β 相的 AZ91 具有更低的腐蚀速率。但也有研究者发现, 针对不同的镁合金材料进行不同的热处理, 并不一定都能提高其耐腐蚀性能, 有时结果甚至截

然相反。这就需要针对具体条件作具体分析, 并在选取热处理工艺时加以注意。

2.3 在镁合金表面形成保护膜

通过表面处理, 在镁合金表面形成一层致密的保护膜, 将会对镁合金起到很好的保护作用, 显著增强镁合金的耐腐蚀性能^[15-17]。目前常用的表面处理方法中, 与稀土相结合的有表面合金化、表面氧化处理、化学转化膜处理等。

用表面合金化的方法可在镁合金表面复合一层作用很强的渗铝层, 但不足之处是表面常出现裂纹^[13]。用一定方法将稀土加入渗铝层, 可使渗铝层裂纹减小, 提高其耐蚀性。用离子注入法可在镁合金表面层获得高度过饱和固溶体、亚稳定相、非晶态和平衡合金等不同组织结构形式, 可大大改善镁合金的耐腐蚀性能^[13,15-17]。

表面氧化处理最早为阳极氧化, 后来进一步发展为当前流行的等离子微弧阳极氧化。它能使局部温度升至 1000°C 以上, 使氧化物熔覆在镁合金表面, 形成陶瓷质的阳极氧化膜, 从而使镁合金的耐腐蚀性能得到提高^[15-17,27]。

化学转化膜处理应用在镁合金上也有较好的效果。过去常用铬盐进行处理, 但由于铬盐有毒且污染环境, 目前发展迅速的是使用无毒的稀土转化膜。研究表明^[15-17,28], 使用 Ce、La、Pr 的硝酸盐在纯镁、WE43、AM60B 上形成稀土转化膜, 可为镁合金表面提供短时的腐蚀防护, 且耐蚀性能提高有限, 但与镁合金表面的自然氧化膜相比, 稀土转化膜的耐腐蚀性能显著。因此稀土转化膜工艺在镁合金表面腐蚀防护中的应用值得深入研究。

3 稀土对镁合金耐腐蚀性能的影响作用

稀土对镁合金耐腐蚀性能的影响作用, 大致可分为三个方面^[18-20,22-24]: 一是改变了腐蚀层的结构, 二是强化了阴极相控制, 三是影响了腐蚀的电化学过程。

3.1 改变腐蚀层结构

以 AZ91 加入 1% RE (富 Ce 富 La 混合稀土) 为例, 腐蚀层结构中, 外层则由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成, 这与不加稀土时相同; 内层由 Al_2O_3 、 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 及 MgO 组成, 与不加稀土时相比, 组成中多了 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 。由于 AZ91 + 1% RE 合金中的稀土原子 Ce、La 与 O 的亲合力大, 容易同 O 发生反应生成 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 。 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 的化学活性低, 对 NaCl 腐蚀介质不敏感, 可以起到钝化膜的作用。正是由于稀土与氧反应生成了不连续的稀土氧化物的钝化保护膜, 才使得镁合金的腐蚀结构层发生了变化, 从而使得镁合金的耐腐蚀性能提高。

3.2 强化阴极相控制

仍以 AZ91 合金为例, 其显微组织由 $\alpha + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 组成, 在二者组成原电池时, α 是阳极而 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 是阴极, 即 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 促进镁的腐蚀。要提高镁合金的耐腐蚀性能, 就应该减小活性阴极面积, 即对阴极相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 进行控制。稀土元素的加入, 细化了合金的 α 相和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 使得 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相对 α 相腐蚀的阻碍作用增加, 提高了镁合金的耐腐蚀性能。另外, 合金中的一部分 Al 与 RE 形成了新的 Al_4RE 化合物, 新的富铝稀土相在阻碍 α 相腐蚀的同时, 也减少了导致腐蚀的

阴极相 $Mg_{17}Al_{12}$, 从而对提高合金的耐腐蚀性有利。

3.3 影响电化学反应

镁合金在 NaCl 溶液中产生了腐蚀电化学反应, 结果在阴极产生了析氢反应, 在阳极产生了镁的溶解反应, 即镁合金在阳极遭受腐蚀。阳极因镁溶解而产生的电子向阴极移动, 就会在阴极上积累起来, 这样阴极的电势就会向负的方向移动。阴极电势变负的程度与电流密度有关, 当电势负到一定的数值时, 才能见到阴极表面有氢气逸出。从以往试验结果可知, 稀土使镁合金的腐蚀电流降低, 极化电阻增大, 容抗减小, 析氢过程变得更为困难, 从而使镁合金的耐腐蚀性得到提高。

4 结束语

综上所述, 制约镁合金发展的主要因素之一就是镁合金的耐腐蚀性能问题, 而稀土在解决此类问题上发挥着特殊而重要的作用。一旦镁合金腐蚀方面的基础理论和防护技术研究取得进展, 特别是稀土在镁合金腐蚀防护中的应用研究取得突破性的进展, 镁合金的应用领域将会得到进一步扩大, 镁合金的优良性能将会得到进一步发挥。微弧等离子阳极氧化将是镁合金阳极氧化的发展方向之一, 开发无污染的阳极氧化液是研究的重点之一。镁合金表面渗层处理和激光处理也是镁合金表面处理的发展方向, 开发能实际应用的表面处理工艺有很重要的研究意义。稀土转化膜工艺在镁合金表面腐蚀防护中的应用值得深入研究。随着非晶态合金、离子轰击辅助表面处理等新技术的开发和利用, 镁合金的腐蚀问题一定会得到更好的解决, 为镁合金进一步的广泛应用铺平道路。所以, 稀土镁合金有着极为广阔的研究价值和发展前景。

参考文献:

- [1] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 等. 镁合金应用新进展[J]. 铸造, 1998(11):39.
- [2] 刘正, 王越, 王中广, 等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究导报, 2000, 14(5):449.
- [3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: properties - application - potential[J]. Materials Science & Engineering, 2001, A302:37.
- [4] 翟春泉, 曾小勤, 丁文江, 等. 镁合金的开发与应用[J]. 机械工程材料, 2001, 25(1):6.
- [5] 曾荣昌, 柯伟, 徐光波, 等. 镁合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7):673.
- [6] 刘静安. 镁合金加工技术发展趋势与开发应用前景[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(11):1.
- [7] 李玉兰, 刘江, 彭晓东. 镁合金压铸件在汽车上的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(1):120.

- [8] 李晓敏. 压铸镁合金在汽车中的应用及其发展前景[J]. 世界有色金属, 2001(9):16.
- [9] 王渠东, 吕宜振, 曾小勤, 等. 镁合金在电子器材壳体中的应用[J]. 材料导报, 2000, 14(6):22.
- [10] 马刚, 郭胜利. 稀土在镁合金中的应用[J]. 宁夏工程技术, 2005, 4(3):268.
- [11] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性能及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1995, 61.
- [12] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10):583.
- [13] 黄光胜, 范永革, 汤爱涛, 等. 镁及镁合金腐蚀最新研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(4):38.
- [14] 刘新宽, 向阳辉, 胡文彬, 等. 镁合金汽车零部件的腐蚀与防护[J]. 材料导报, 2003, 17(8):8.
- [15] 李龙川, 高家诚, 王勇. 医用镁合金的腐蚀行为与表面改性[J]. 材料导报, 2003, 17(10):29.
- [16] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护, 2002, 35(7):1.
- [17] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(6):753.
- [18] 林高用, 彭大暑, 张辉, 等. AZ91D 镁合金锭耐腐蚀性能研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3):79.
- [19] 徐萍, 刘生法, 黄尚宇, 等. AZ91 镁合金显微组织对腐蚀性能的影响[J]. 中国铸造装备与技术, 2004(4):9.
- [20] 马全友, 王振家, 王璐科, 等. 压铸镁合金 AZ91D 在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2004, 33(4):16.
- [21] 郝献超, 周婉秋, 郑志国. AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为研究[J]. 沈阳师范大学学报, 2004, 22(2):117.
- [22] 张勇, 许越, 周德瑞, 等. 稀土铈对 AZ91 镁合金表面腐蚀性能的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(3):376.
- [23] 段汉桥, 王立世, 蔡启舟, 等. 稀土对 AZ91 镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 中国机械工程, 2003, 14(20):1789.
- [24] 王喜峰, 齐公台, 蔡启舟, 等. 混合稀土对 AZ91 镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀行为影响[J]. 材料开发与应用, 2002, 17(5):34.
- [25] 黄亮, 黄元伟, 王晨, 等. 含稀土元素的 Mg-Al 合金在 NaCl 溶液中腐蚀产物膜的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3):167.
- [26] 马幼平, 陆旭忠, 徐可为. 镁合金 ZM5 高频感应表面合金化改性层的腐蚀性为[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(3):191.
- [27] 薛文彬, 来永春, 邓志威. 镁合金等离子体氧化膜的特性[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2):89.
- [28] Rudd A L. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42:275.