

2008-02-28

Corrosion Electrochemical Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys in Simulated Sea Water

Ling-jie LI

Sheng-hai YU

Jing-lei LEI

Chuan-pu LIU

Sheng-tao ZHANG

Fu-sheng PAN

Recommended Citation

Ling-jie LI, Sheng-hai YU, Jing-lei LEI, Chuan-pu LIU, Sheng-tao ZHANG, Fu-sheng PAN. Corrosion Electrochemical Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys in Simulated Sea Water[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 95-99.

DOI: 10.61558/2993-074X.1871

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)01-0095-05

AZ31 和 AZ61 镁合金在模拟海水中的
腐蚀电化学行为李凌杰^{1,2}, 于生海¹, 雷惊雷^{1*}, 刘传璞², 张胜涛¹, 潘复生²

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044 2 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 应用极化曲线、电化学阻抗谱方法研究了两种 Mg-Al-Zn 系合金——AZ31 和 AZ61 在模拟海水中的腐蚀电化学行为。根据两种镁合金在浸泡过程中腐蚀介质 pH 值的变化以及扫描电子显微镜对合金微观金相组织和腐蚀形貌的观察, 讨论了镁合金的腐蚀机理及合金元素 Al 的含量对镁合金耐蚀性能的影响。结果表明, AZ61 镁合金具有比 AZ31 镁合金更好的耐蚀性能, 其原因主要是 AZ61 镁合金中 Al 含量较高使合金的微观组织结构更有利于耐蚀性能的提高。

关键词: 镁合金; 模拟海水; 腐蚀; 合金元素

中图分类号: O646.6 TG172.5 **文献标识码:** A

镁合金具有比强度高、比刚度大、阻尼性好、切削加工性、导热性好、电磁屏蔽能力强等优点, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”, 在航空航天、汽车制造、通讯、电子等领域有着越来越广泛的应用, 其中以 Mg-Al-Zn 系合金(即 AZ 系列镁合金)的应用最为广泛^[1]。

Al 和 Zn 作为 AZ 系列镁合金的主要合金化元素对合金的性质和性能有着一定影响。当 Zn 含量 $\leq 1\%$ 时, 其主要以固溶原子的形式存在, 对合金的微观结构和耐蚀性能影响较小^[2]。而 Al 元素当其含量 $> 2\%$ 时, 除了以固溶 Al 的形式出现在合金的 α 基相中, 还参与构成第二相—— β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$)^[3], 因此会对镁合金的微观组织结构产生重要影响, 进而影响镁合金的耐蚀性能。但目前有关 Al 含量对 AZ 系列镁合金微观组织结构和耐蚀性能影响的研究报道甚少, 认识还很不充分。

本文研究了两种 AZ 系列镁合金——AZ31 和 AZ61 在模拟海水中的腐蚀电化学行为, 探讨了合金化元素 Al 的含量对镁合金微观组织结构及其耐蚀性能的影响, 所得结果对设计加工新型镁合金、

改善镁合金的耐蚀性能、拓展镁合金的应用乃至推动镁业的发展具有一定意义。

1 实验部分

1.1 材料及其前处理

研究材料为 AZ31 和 AZ61 两种镁合金(重庆镁业有限公司)。电化学测试试样工作面积为 1 cm^2 , 非工作面用环氧树脂封装。实验前试样表面依次经 100、300、600、1000、1400# 水砂纸逐级打磨至平整, 然后在丙酮中超声清洗 3 min, 取出后经蒸馏水冲洗、冷风吹干备用。

1.2 腐蚀介质

腐蚀介质为模拟海水, 由 NaCl(分析纯)和蒸馏水配成 3.5% (by mass) 溶液。

1.3 实验方法

Tafel 极化曲线与电化学阻抗谱的测试使用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华)。三电极体系, 研究电极为 AZ31 或 AZ61 镁合金电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为大片铂电极, 以模拟海水作电解液(腐蚀介质), 实验温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。Tafel

收稿日期: 2007-08-24 修订日期: 2007-09-24 * 通讯作者, Tel: (86-23) 60612972 E-mail: jile@cqu.edu.cn

国家自然科学基金(20603049)、国家杰出青年科学基金(50725413)、重庆市科委自然科学基金计划(CSIC 2007BB4154)、资助

极化曲线扫描速率 0.5 mV/s 电化学阻抗谱于开路电位下测量, 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 交流信号幅值为 $\pm 5 \text{ mV}$ 阻抗谱的解析使用 Zview软件 (Solartron公司).

测量腐蚀介质 pH值用数字式 PHS3C精密酸度计 (精度 $\pm 0.01 \text{ pH}$ 上海雷磁). 试样微观组织结构及腐蚀形貌表征使用配有能量色散谱 (EDS) 探头的 VEGA II LMU扫描电子显微镜 (SEM) (捷克TESCAN公司).

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 1 示出 AZ31 和 AZ61 两种镁合金在模拟海水中的极化曲线, 图中分别标出两种镁合金的自腐蚀电位 E_{corr} 和点蚀电位 E_{pit} . 由于镁合金的腐蚀存在“负差异效应”, 虽然依照传统极化曲线方法推算镁合金的腐蚀速率并不可靠, 但仍然可以利用它来判断该合金的腐蚀倾向^[3]. 如图可见, AZ31 镁合金的自腐蚀电位比 AZ61 镁合金的自腐蚀电位负, 而且其点蚀电位也比它的自腐蚀电位负, 但 AZ61 镁合金的点蚀电位却比它的自腐蚀电位正. 这样的极化行为意味着 AZ31 镁合金会自发地产生局部腐蚀破坏, 而 AZ61 镁合金的局部腐蚀倾向则较小, 即后者的耐蚀性能优于前者.

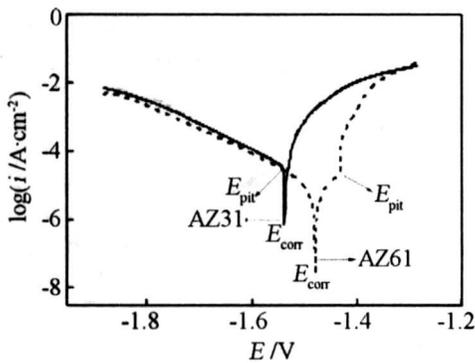


图 1 AZ31 和 AZ61 镁合金在模拟海水中的 Tafel 极化曲线

Fig 1 Tafel polarization curves of AZ31 and AZ61 magnesium alloys in simulated sea water

2.2 电化学阻抗谱

图 2 示出 AZ31 和 AZ61 两种镁合金在模拟海水中的实验阻抗谱及其拟合曲线. 据文献^[3]分析, 在自腐蚀条件下, 镁电极的阻抗谱可能会出现两个

容抗弧, 一是高频区容抗弧表征由电荷传递电阻和双电层电容构成的阻容弛豫过程, 另一是镁腐蚀中间产物产生的容抗. 图 2 中, AZ31 和 AZ61 两种镁合金所表现的阻抗行为正是如此: 在高、低频区各出现一容抗弧. 由于 AZ31 镁合金在低频区出现的容抗弧频率很低, 所以图中只显示该弧的很小一部分.

图 2 实线线段表示应用 RC 组元拟合高频区部分得到的阻抗曲线, 图中拟合曲线与实验点符合很好. 表 1 列出拟合计算的电荷传递电阻 R_c 和双电层电容 CPE_{dl} (考虑“弥散效应”, 故以常相位角元件 CPE_{dl} 代表双电层电容^[4]). 可以看出, AZ61 镁合金的电荷传递电阻 R_c 是 AZ31 镁合金的近 4 倍, 说明它的腐蚀阻力远大于 AZ31 镁合金.

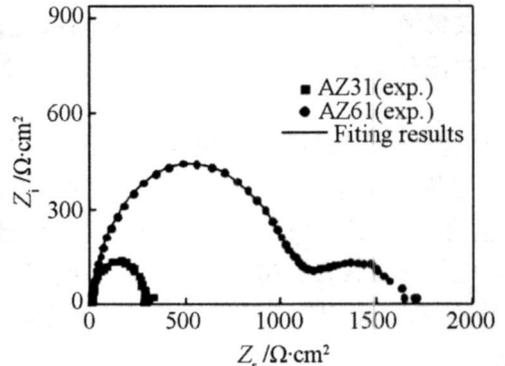


图 2 AZ31 和 AZ61 镁合金在模拟海水中的交流阻抗谱
Fig 2 Impedance spectra of AZ31 and AZ61 magnesium alloys in simulated sea water

表 1 根据图 2 交流阻抗谱拟合的 AZ31 和 AZ61 镁合金参数值

Tab 1 Parameters of AZ31 and AZ61 magnesium alloys based on the impedance spectra in Fig 2

Magnesium alloys	$R_c / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$CPE_{\text{dl}}-T / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$CPE_{\text{dl}}-P$
AZ31	282	7.90	1.000
AZ61	1050	13.71	0.900

2.3 微观组织结构及腐蚀形貌

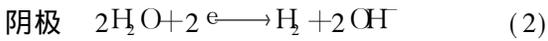
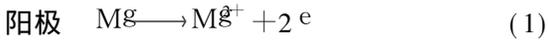
图 3 为 AZ31 和 AZ61 两种镁合金的微观金相组织 SEM 照片. 可以看出, AZ31 镁合金表面晶粒大小不一, 粒径分布在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间; 而 AZ61 镁合金表面晶粒细小、均匀, 粒径分布在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 之

间. EDS分析表明, AZ31和 AZ61镁合金中 A含量分别为 2.5% ~ 3.5% (by mass)和 5.5% ~ 6.5% (by mass), 晶粒内部 A含量低于晶界处.

图 4为 AZ31和 AZ61两种镁合金在模拟海水中浸泡 9 h后的腐蚀形貌 SEM照片. AZ31镁合金呈现不均匀的局部腐蚀, 表面遭受严重破坏. 而 AZ61镁合金表面平整, 具有一定的金属光泽, 腐蚀非常轻微. 再次说明 AZ61镁合金比 AZ31镁合金具有更好的耐蚀性能.

2.4 腐蚀机理讨论

文献^[3]指出, 镁合金的腐蚀总是从镁基相开始, 镁的腐蚀电化学反应式可分别表示为:



显然, 介质 pH值会因腐蚀过程产生 OH⁻而上

升, 并随腐蚀速率加快而上升越快. 表 2列出 AZ31和 AZ61两种镁合金在模拟海水中浸泡时介质本体 pH值随浸泡时间的变化.

可以看出, 当 AZ31镁合金浸泡 2 h后, 腐蚀介质的 pH值已经达到 10.04. 之后 pH值变化变缓, 这是因为此时介质中的 Mg²⁺已经达到一定浓度, Mg²⁺与 OH⁻生成 Mg(OH)₂沉淀 (Mg(OH)₂的溶度积常数 K_{sp}为 11.25^[5]), 并且随着腐蚀过程的进行, 沉淀也不断地产生, 从而使介质的 pH值几乎维持不变. 但对于 AZ61镁合金, 浸泡 9 h后腐蚀介质本体 pH值才达到 9.79, 可见它的腐蚀速率远小于 AZ31镁合金.

AZ31和 AZ61两种镁合金的耐蚀性能之所以表现出如此的差别, 主要与合金中的 Al含量对其微观组织结构的影响有关.

表 2 镁合金在模拟海水中浸泡时腐蚀介质本体 pH值随浸泡时间的变化

Tab 2 Variation of the bulk corrosive medium pH with immersion time for the magnesium alloys exposed to simulated sea water

Immersion time /h	Bulk corrosive medium pH		Immersion time /h	Bulk corrosive medium pH	
	AZ31 immersion	AZ61 immersion		AZ31 immersion	AZ61 immersion
0	5.30	5.30	1	8.28	6.43
2	10.04	7.34	3	10.28	8.01
4	10.31	9.11	5	10.34	9.46
6	10.39	9.53	7	10.43	9.6
8	10.44	9.67	9	10.46	9.79

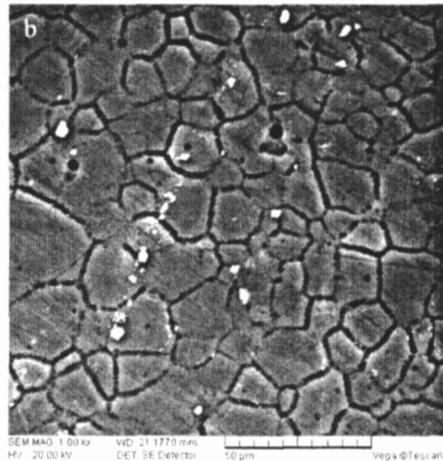
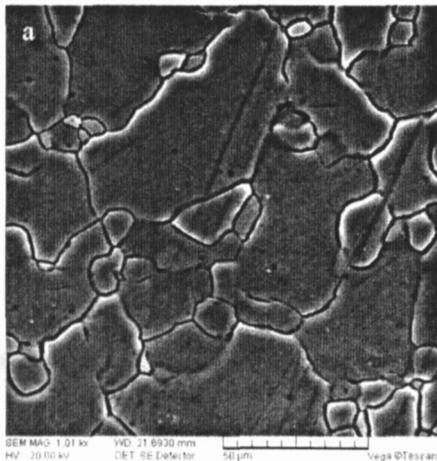


图 3 AZ31(a)和 AZ61(b)镁合金的微观金相组织 SEM照片

Fig 3 SEM images of the microstructure for AZ31(a) and AZ61(b) magnesium alloys

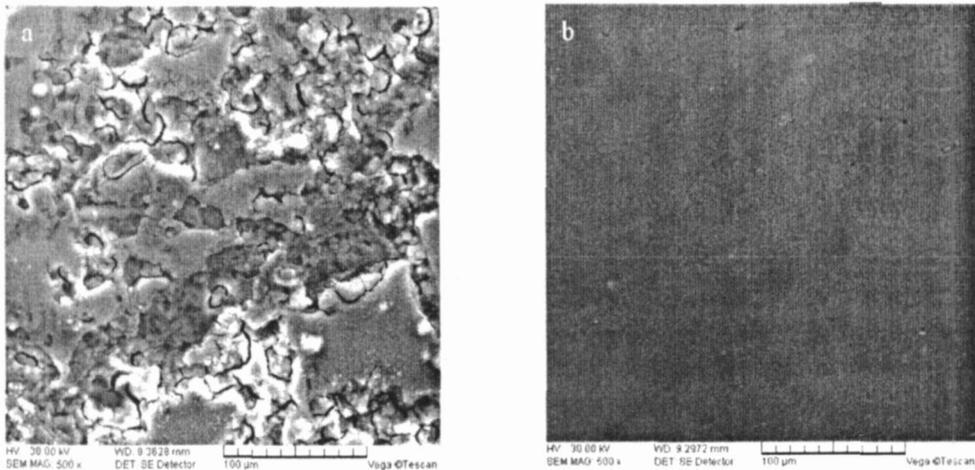


图 4 AZ31 (a)和 AZ61 (b)镁合金在模拟海水中浸泡 9 h后的腐蚀形貌 SEM照片

Fig 4 SEM images of the corrosion morphology for AZ31 (a) and AZ61 (b) magnesium alloys exposed to simulated sea water after 9 h

在 AZ系列镁合金中,合金元素 A 参与构成的微观组织结构包括作为合金主体的 α 基相和含量最大也最重要的第二相— β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$)^[3]. 随合金中总 A 含量提高, α 基相中固溶 A 含量提高, β 相增多.

镁合金的腐蚀主要是其 α 基相的腐蚀. 由于 A 元素对于提高表面膜的稳定性非常有利^[2], 所以 α 基相的腐蚀速率会随该相固溶 A 的含量提高而降低. 而 β 相增多则有利于该相的均匀、连续分布, 使 β 相能够更好地发挥对 α 基相腐蚀的阻挡作用^[6-9], 这也有利于镁合金耐蚀性能的提高. 另外, 一定范围内 A 含量的提高, 还会使晶粒更为细小 (如图 3 中的微观金相组织 SEM 照片所示); 细晶粒的微观组织结构存在较多的晶界, 而晶界处的 A 分布又较高 (EDS 测定表明), 起到了阻止腐蚀发展的作用. AZ61 镁合金中 A 的含量约是 AZ31 镁合金的 2 倍, 由此不难理解前者具有比后者优异的耐蚀性能.

3 结 论

AZ61 镁合金的耐蚀性能优于 AZ31 镁合金, 主要原因是合金中前者的 A 含量较高使其微观组织结构更有利于耐蚀性能的提高. 在设计和加工新型镁合金时, 如能在权衡保持镁合金的高比强度、比刚度等特性之同时, 适当增加合金中 A 的含量, 必将有利于改善镁合金的耐蚀性能.

致谢:

本研究工作得到了重庆大学大型仪器设备开放基金项目资助, 特此感谢!

参考文献 (References):

- [1] Zhang Jin (张津), Zhang Zonghe (章宗和). Magnesium alloys and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 47-50.
- [2] Li Guanqun (李冠群), Wu Guohua (吴国华), Fan Yu (樊昱), et al. Effect of the main alloying elements on microstructure and corrosion resistance of magnesium alloys [J]. Foundry Technology (in Chinese), 2006, 27 (1): 79-83.
- [3] Song Guangling (宋光铃). Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 94-208.
- [4] Cao Chunan (曹楚南). Principles of corrosion electrochemistry (2nd edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 185-187.
- [5] Dean John A. Lange's handbook of chemistry (15th edition) [M]. McGRAW-HILL, INC, 1999.
- [6] Song G, Atkins A, Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1999, 41: 249-273.
- [7] Ambat R, Aung N N, Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2000, 42: 1433-1455.

- [8] Mathieu S, Rapin C, Steimez J, et al. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 2741-2755.
- [9] Zhang T, Li Y, Wang F. Roles of phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 1249-1264.

Corrosion Electrochemical Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys in Simulated Sea Water

LILingjie², YU Shenghai, LEI Jinglei^{*}, LU Chuanpei,
ZHANG Shengtao, PAN Fusheng

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were employed to investigate the corrosion electrochemical behavior of AZ31 and AZ61 magnesium alloys. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the alloy microstructure and corrosion morphology. The variation of the bulk corrosive medium pH with immersion time was recorded during the exposure of the alloys to simulated sea water. Results show that AZ61 magnesium alloy exhibits much better anti-corrosion ability than AZ31 magnesium alloy. The different corrosion behavior between the two magnesium alloys is correlated with their different content of Al alloying element. The higher content of Al in AZ61 alloy leads to the homogeneous microstructure and the strong surface passivation, which is helpful for improving the alloy corrosion resistance.

Key words magnesium alloy; simulated sea water; corrosion; alloying element