

2010-11-28

## Corrosion Electrochemical Behavior of AM60 Magnesium Alloys in Automobile Engine Coolants

Ling-jie LI

Sha WANG

Yin XIAO

Jun LAN

Jing-lei LEI

Sheng-tao ZHANG

Fu-sheng PAN

---

### Recommended Citation

Ling-jie LI, Sha WANG, Yin XIAO, Jun LAN, Jing-lei LEI, Sheng-tao ZHANG, Fu-sheng PAN. Corrosion Electrochemical Behavior of AM60 Magnesium Alloys in Automobile Engine Coolants[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(4): 425-429.

DOI: 10.61558/2993-074X.2065

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss4/11>

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.

# AM60 镁合金在汽车发动机冷却液中的腐蚀 电化学行为

李凌杰<sup>1\*</sup>, 王 莎<sup>1</sup>, 肖 印<sup>1</sup>, 蓝 俊<sup>1</sup>, 雷惊雷<sup>1</sup>, 张胜涛<sup>1</sup>, 潘复生<sup>2</sup>

(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:** 研究 AM60 镁合金在 3 种(A、B、C)市售汽车发动机冷却液中的腐蚀电化学行为. 极化曲线、电化学阻抗谱测试表明,冷却液 A 对 AM60 镁合金的腐蚀性最强, B 腐蚀性略低于 A, C 腐蚀性最弱, 最适于镁合金汽车发动机使用. 冷却液对发动机镁合金材料的腐蚀性与其电阻有关系, 电阻越大, 腐蚀性越小; 冷却液中的乙二醇和添加剂组分在镁合金表面的竞争吸附对镁合金的腐蚀行为也有重要影响.

**关键词:** 镁合金; 商品冷却液; 腐蚀

**中图分类号:** O646.6

**文献标识码:** A

为降低能源消耗, 汽车轻量化势在必行. 镁合金作为最轻的金属结构材料, 成为新型汽车发动机材料的首要选择<sup>[1-2]</sup>. 冷却液是与汽车发动机接触的主要介质, 其对发动机材料的腐蚀一直倍受关注<sup>[3-4]</sup>. 虽然, 现有的各种商品汽车冷却液, 对于减轻传统发动机材料如铝合金、铸铁等的腐蚀、延长发动机系统寿命具有良好效果, 但有关镁合金在这些商品冷却液中的腐蚀作用目前研究还很少<sup>[5]</sup>, 至于应用高度灵敏的电化学方法深入研究、快速评价商品冷却液对镁合金的腐蚀性则更鲜见报道.

本文应用极化曲线、电化学阻抗谱方法研究了 AM60 镁合金在 3 种市售汽车发动机冷却液中的腐蚀行为, 目的在于寻找适用于镁合金材料的冷却液、促进镁合金在汽车工业的推广应用.

## 1 实验

**实验材料:** AM60 镁合金(重庆镁业有限公司). 试样面积  $0.8 \text{ cm}^2$ , 非工作面用聚四氟乙烯封装. 试样表面依次经 320<sup>#</sup>, 700<sup>#</sup>, 1000<sup>#</sup> 水砂纸逐级打磨、整平后, 依次用丙酮超声清洗(1 min)、蒸馏水冲洗、冷风吹干备用.

极化曲线与电化学阻抗谱测试使用 CHI660C

电化学工作站(上海辰华). 三电极体系, 研究电极为 AM60 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, 电解液分别为商品汽车冷却液 A(乙二醇含量约 35%, 添加剂主要为无机盐)、B(乙二醇含量约 40%, 添加剂主要为无机盐)和 C(乙二醇含量约 55%, 添加剂主要为无机盐和有机羧酸). 实验之前镁合金电极于电解液中恒温  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 搁置一定时间待开路电位稳定后, 再分别测量极化曲线(扫描速率  $0.5 \text{ mV/s}$ )和电化学阻抗谱(开路电位下、频率范围  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 、交流信号幅值  $\pm 5 \text{ mV}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线

图 1 示出 AM60 镁合金在 A、B、C 3 种商品汽车冷却液中的阴、阳极极化曲线. 其腐蚀行为与镁合金在常见含  $\text{Cl}^-$  介质中的明显不同<sup>[6]</sup>, 即如图中显示, 3 条极化曲线的阳极支坡度较平, 电流随电位正移变化幅度较小. 从腐蚀电流变化看, 该合金在冷却液 C 中的腐蚀最轻, 腐蚀速率仅为  $1.914 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 而在 A 中, 腐蚀最重, 腐蚀速率达  $5.609 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 在 B 中的腐蚀程度略轻于 A, 腐蚀速率为  $1.999 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

收稿日期:2010-04-18, 修订日期:2010-05-31 \* 通讯作者, Tel:(86-23)60851192, E-mail:ljlj@cqu.edu.cn

国家杰出青年科学基金(50725413)、重庆市自然科学基金(CSTC2009BA4023)、重庆大学 211 工程创新人才培养计划(S-09103)资助

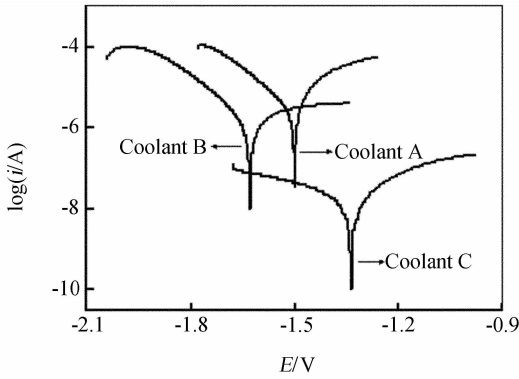


图1 AM60 镁合金在 3 种商品冷却液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of the AM60 magnesium alloys in three kinds of commercial coolants

### 2.2 电化学阻抗谱(EIS)

图 2 示出 AM60 镁合金在商品冷却液 A、B、C 中浸泡不同时间(1、2、4、7、10 h)的阻抗谱图及其拟合曲线. 图中,各谱线基本均由两个容抗弧组成(其中,c 图谱线因两个容抗弧部分重叠, Nyquist 图较难识别,但对应的 Bode 图清晰可辨),呈现两个时间常数的特征.

根据上述阻抗谱以及镁合金在冷却液中的腐蚀主要为点蚀的特征<sup>[5]</sup>, 设计与其对应的等效电路如图 3 所示. 图中,  $R_s$  表示处在镁合金电极与参比电极间的溶液层电阻;  $C_d$  代表未腐蚀区域的电容;  $R_{pt}$ 、 $C_{pt}$  分别代表蚀孔底部的电阻和电容;  $R_{ps}$  代表蚀孔中的溶液电阻. 考虑到“弥散效应”<sup>[7]</sup>, 电容  $C_d$  和  $C_{pt}$  均由常相位角元件表示. 表 1 分别列出根据图 2 阻抗谱拟合的各元件参数. 考虑到界面电容对于理解冷却液组分在镁合金表面的吸附非常重要, 表中同时列出了由拟合的常相位角元件计算得到的未腐蚀区域的电容  $C_d$  值.

通常的商品冷却液大多由乙二醇、水和多种添加剂组成, 乙二醇是其主要成分, 含量约为 30%~70% (by Vol.); 添加剂为关键成分, 主要作用在于防蚀防锈. 不同商品冷却液的主要差别在于添加剂不同, 从而对金属或合金材料表现出不同的腐蚀作用.

对以点蚀为主要特征的镁合金/乙二醇体系, 一般认为可以依据蚀孔溶液电阻  $R_{ps}$  在一定程度上评估材料的耐蚀性能<sup>[8]</sup>. 比较表 1a、b、c 可见,  $R_{ps}$  (A) <  $R_{ps}$  (B) <  $R_{ps}$  (C), 说明该 AM60 镁合金在冷却液 C 中的耐蚀性能最好, B 次之, A 最差. 另外, 随着浸泡时间延长,  $R_{ps}$  基本呈增大趋势, 由此而

言, 冷却液中的添加剂对减轻镁合金的腐蚀具有一定的时效作用.

其次, 图 3 中的  $R_s$  和  $C_d$  对材料的耐蚀性能也具有决定性作用<sup>[8]</sup>. 镁合金在纯的乙二醇溶液中基本不发生腐蚀, 腐蚀的发生取决于溶液中的含水量, 含水量越大, 溶液的  $R_s$  则越小, 越易发生腐蚀<sup>[8-9]</sup>. 即如表 1 所列, 在 3 种商品冷却液中,  $R_s$  (C) 最大、 $R_s$  (B) 略大于  $R_s$  (A), 由此推测腐蚀性由强到弱的顺序为: A > B > C. 界面电容  $C_d$  可以反

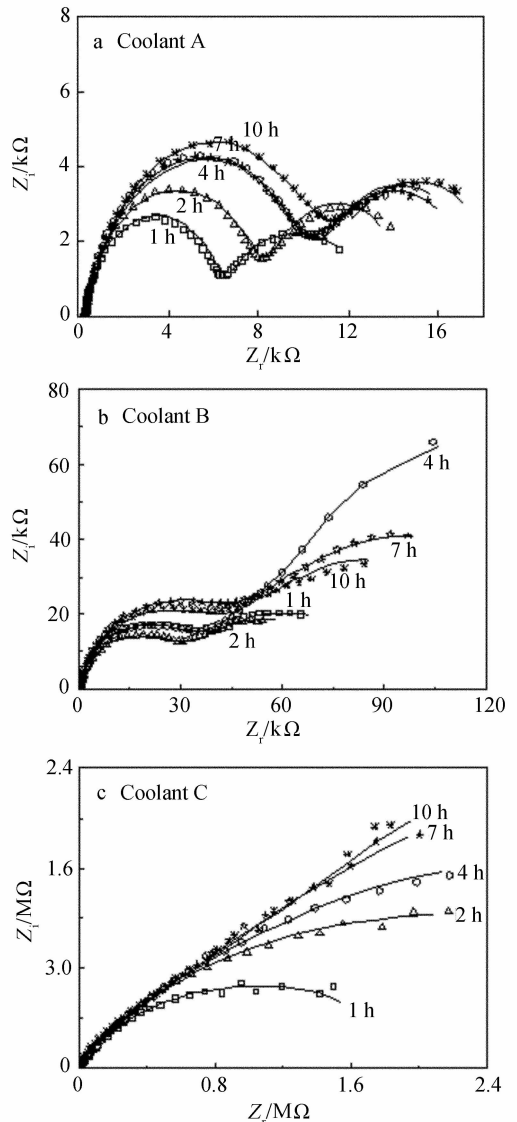


图 2 AM60 镁合金在商品冷却液 A、B、C 中不同浸泡时间的阻抗谱

Fig. 2 Impedance spectra of the AM60 magnesium alloys immersed in commercial coolants A, B or C with different time dots represent the experimental results and lines are their fitting curves

表 1 依据图 2 阻抗谱拟合的等效电路参数

Tab. 1 Fitting parameters of the equivalent circuit obtained from EIS in Fig. 2

Parameters	Immersion time/h				
	1	2	4	7	10
$10^6 Y_d / \Omega^{-1} \cdot s^n$	7.919	8.445	9.422	10.523	11.524
$n_d$	0.8958	0.8799	0.8578	0.8421	0.8239
$C_d / \mu F$	5.6606	6.0209	6.5127	7.2206	7.6027
$10^6 Y_{pt} / \Omega^{-1} \cdot s^n$	839.7	774.8	857.3	919.6	924.4
$n_{pt}$	0.8210	0.9044	0.9197	0.9326	0.9541
$R_{pt} / \Omega$	5411	6566	7328	6811	6906
$R_{ps} / \Omega$	6310	8181	10664	10766	11796
$R_s / \Omega$	276.2	286.8	298.2	293.3	296.4

Parameters	Immersion time/h				
	1	2	4	7	10
$10^6 Y_d / \Omega^{-1} \cdot s^n$	5.086	5.660	5.488	5.722	6.120
$n_d$	0.9029	0.9026	0.9031	0.9054	0.9046
$C_d / \mu F$	4.3952	4.8893	4.7439	5.2393	5.6001
$10^6 Y_{pt} / \Omega^{-1} \cdot s^n$	85.46	109.25	93.97	74.41	85.15
$n_{pt}$	0.7443	0.7593	0.7863	0.7872	0.7457
$R_{pt} / \Omega$	53746	49937	195270	103780	96976
$R_{ps} / \Omega$	37822	32432	42691	51797	46357
$R_s / \Omega$	316.8	318.6	319.4	317.9	318.9

Parameters	Immersion time/h				
	1	2	4	7	10
$10^6 Y_d / \Omega^{-1} \cdot s^n$	0.5875	0.5502	0.5459	0.5114	0.5154
$n_d$	0.8898	0.8947	0.8955	0.9038	0.9052
$C_d / \mu F$	0.41196	0.39840	0.41674	0.39234	0.40919
$10^6 Y_{pt} / \Omega^{-1} \cdot s^n$	0.9529	0.9426	1.0	0.9951	0.9901
$n_{pt}$	0.6374	0.5685	0.5297	0.4674	0.4493
$10^{-6} R_{pt} / \Omega$	2.0184	4.4989	7.8754	48.592	3 16.40
$R_{ps} / \Omega$	89918	102320	157530	144560	205040
$R_s / \Omega$	574.4	578.8	581.7	587.6	587.9

$Y_d, Y_{pt}$ : admittance of constant phase angle element  $CPE_d, CPE_{pt}$ ;  $n_d, n_{pt}$ : dispersion coefficient of constant phase angle element  $CPE_d, CPE_{pt}$ ;  $C_d$ : capacitance of the uncorroded area; a: coolant A; b: coolant B; c: coolant C

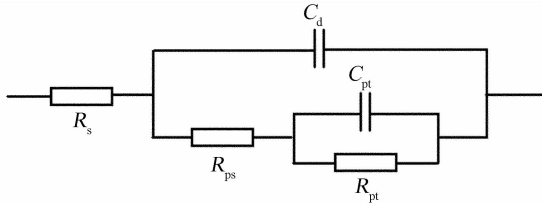


图3 AM60 镁合金在商品冷却液中腐蚀的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit for the corrosion of AM60 magnesium alloys immersed in commercial coolants

映物质在金属表面的吸附程度。如同多数有机物,乙二醇也很容易于在镁合金表面发生吸附。此外,冷却液中的其他物质如无机盐阴离子、有机羧酸也会在镁合金表面与乙二醇发生竞争吸附,这些物质形成的吸附膜对镁合金的耐蚀性能具有重要影响, $C_d$  值越小,吸附作用越强、对腐蚀的抑制越有利<sup>[8-9]</sup>。比较表 1a、b、c,在 3 种商品冷却液中, $C_d$  (C) 远小于  $C_d$  (A) 和  $C_d$  (B),  $C_d$  (B) 又略小于  $C_d$  (A), 并且随着浸泡时间延长,  $C_d$  (C) 变化较小,而  $C_d$  (A) 和  $C_d$  (B) 则基本呈增大趋势,原因即在冷却液 C 中含有吸附性较强的有机物质,从而在镁合金表面形成了稳固的吸附膜。附带指出,对不含添加剂的镁合金/(30% ~ 70%, by Vol.) 乙二醇溶液体系,其  $C_d$  值一般为  $20 \sim 25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ <sup>[9]</sup>, 均远大于上述表中 A、B、C 三者,进一步佐证了添加剂之存在确实可在镁合金表面形成较强的吸附。如上,在 3 种冷却液中镁合金耐蚀性的变化顺序当为  $A < B < C$ 。这与极化曲线测得的结果完全吻合。

### 3 结 论

对发动机/商品冷却液体系,镁合金材料的腐蚀性与该体系的电阻密切相关,电阻越大,腐蚀性越小。而冷却液的乙二醇和添加剂组分在镁合金表面的竞争吸附也会产生重大影响。合理调整冷却液组成及配比,以期有效增大发动机/冷却液体

系电阻、增强冷却液组分在镁合金表面的吸附,对于研发性能优异的汽车发动机镁合金材料用冷却液至关重要。在本文考察的 3 种商品冷却液中,冷却液 C 对 AM60 镁合金的腐蚀最轻,最适宜于镁合金材料的汽车发动机使用。

### 参考文献 (References):

- [1] Stalman A, Sebastian W, Friedrich H, et al. Properties and processing of magnesium wrought products for automotive applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(12): 969-974.
- [2] Luo A A. Magnesium: current and potential automotive applications [J]. *Jom*, 2002, 54: 42-48.
- [3] Niu L, Cheng Y F. Synergistic effects of fluid flow and sand particles on erosion-corrosion of aluminum in ethylene glycol-water solutions [J]. *Wear*, 2008, 265 (3/4): 367-374.
- [4] Zhou W, Aung N N, Choudhary A, et al. Evolution of corrosion in cast Al alloy in antifreeze radiator coolant [J]. *Materials and Corrosion*, 2008, 59(12): 954-958.
- [5] Song G, St John D H. Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants [J]. *Materials and Corrosion*, 2005, 56(1): 15-23.
- [6] Song Guang-ling (宋光铃). Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 200-203.
- [7] Cao Chu-nan (曹楚南), Zhang Jian-qing (张鉴清). Introduction of electrochemical impedance spectroscopy [M]. 2nd edition. Beijing: Science Press, 2002. 26-27.
- [8] Song G, St John D H. Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1381-1399.
- [9] Fekry A M, Fatayerji M Z. Electrochemical corrosion behavior of AZ91D alloy in ethylene glycol [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 6522-6528.

# Corrosion Electrochemical Behavior of AM60 Magnesium Alloys in Automobile Engine Coolants

LI Ling-jie<sup>1\*</sup>, WANG Sha<sup>1</sup>, XIAO Yin<sup>1</sup>, LAN Jun<sup>1</sup>, LEI Jing-lei<sup>1</sup>,  
ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, PAN Fu-sheng<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the corrosion electrochemical behavior of AM60 magnesium alloys in three kinds of commercial coolants for automobile engine. Results show that the tested commercial coolants are slightly corrosive to AM60 magnesium alloys and their corrosivity varies from coolant to coolant. The coolant C is the least corrosive among the studied commercial coolants and the coolant A is more corrosive than the coolant B and C. The coolant C appears to be the most promising coolant for automobile engine made by magnesium alloys. The coolant resistivity plays an important role in the corrosion of AM60 magnesium alloys in commercial coolants, and the competitive adsorption of coolant components (such as ethylene glycol and the additives) on AM60 surface is also responsible for the corrosion behavior.

**Key words:** magnesium alloy; commercial coolant; corrosion