文章编号：1006-4710(2011)01-0031-05

β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相含量对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响

白力静[1]，张华[1]，袁颖[2]，杨欣[1]，王爱娟[1]
(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院，陕西 西安 710048；2. 西安理工大学 高等技术学院，陕西 西安 710082)

摘要： 采用不同的时效工艺制备不同 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相含量的 AZ91 镁合金。通过在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液静态浸泡腐蚀实验研究 β 相对镁合金腐蚀行为的影响，通过腐蚀形貌、腐蚀失重率及电化学腐蚀电流、电位等进行验证实验。结果表明 AZ91 镁合金的腐蚀过程主要分为 α-Mg 的溶解、微电偶腐蚀、$Mg(OH)_2$ 钝化膜的形成及 β 相的机械阻挡。β 相含量多少的不同对四个过程的影响程度不同。β 相含量为 13% 时镁合金的耐蚀性能最佳，小于 13% 时 β 相的电偶作用大于其阻碍作用，大于 13% 时 β 相的阻碍作用大于电偶作用，β 相含量过高时 AZ91 镁合金耐蚀性更差。

关键词： AZ91 镁合金；β 相；含量；腐蚀行为
中图分类号： TG146.2+2，TG174　　**文献标志码：** A

Influence of β-$Mg_{17}Al_{12}$ Phase Content on Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy

BAI Lijing[1], ZHANG Hua[1], YUAN Ying[2], YANG Xin[1], WANG Aijuan[1]
(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Faculty of Further Education, Xi'an University of Technology, Xi'an 710082, China)

Abstract: AZ91 magnesium alloy samples with different β contents were prepared by aging treatment. The influence of β on Mg alloy can be evaluated in terms of their corrosion behaviors in an aerated NaCl solution which NaCl percent weight in volume is 3.5% by corrosion morphology, lost weights and polarization curves in NaCl solution which NaCl percent weight in volume is 3.5%. The results show that the magnesium alloy corrosion process can be divided into α-Mg dissolution, micro-galvanic corrosion, the formation of $Mg(OH)_2$ passive film and mechanical barrier effect of β phase and the influence degree is varied for four processes. The corrosion resistance of 13% β phase sample is best. When β content is less than 13%, the galvanic effect greater than baffling; while β content is more than 13%, baffling effect is greater than galvanic, but the higher is β content, the poorer AZ91 magnesium alloy corrosion resistance will be.

Key words: AZ91 magnesium alloy; β phase; content; corrosion behavior

AZ91 镁合金虽被广泛应用于航空航天、汽车制造和电子通讯等工业部门，但其较差的耐蚀性却限制了它更进一步的开发与应用。因此，改善 AZ91 镁合金的耐蚀性一直是国内外相关学者的研究重点。目前除了通过表面改性技术之外，改变镁合金的成分及显微结构也是改善其耐蚀性的重要途径[1-5]。由于镁合金中 β 相的晶体结构、化学成分及电极电位与 α 基相不同，因而改变 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相的含量、状态及分布对提高镁合金的耐蚀性能有着重要的影响。不同的文献由于实验条件的不同，所得到的 β 相对镁合金耐蚀性影响的结论亦有所不同。大多数文献[6-9]认为 β 相由于具有较高的铝含量，构成了抑制 α 基相溶解的屏障，因而 β 相越多镁合金耐蚀性越好。也有文献认为[10-14] β 相含量越少，镁合金表面的点蚀发源地越少，镁合金耐蚀性越好。因此系统地研究 β 相含量对 AZ91 镁合金耐蚀性的影响，对于通过控制显微组织来改善镁合金的耐蚀性具有重要的意义。本研究采用不同的热处理工

收稿日期： 2010-12-05
基金项目： 国家十一五科技支撑计划资助项目(2008BAE63B00)；西安理工大学校基金资助项目(210802)。
作者简介： 白力静(1971-)，女，陕西延安人，副教授，博士，研究方向为材料的表面改性及薄膜技术。
E-mail：lj-bai@163.com。

艺改变 AZ91 镁合金的 β 相含量,通过研究试样在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液中的腐蚀行为来揭示 β 相对 AZ91 镁合金耐蚀性能的影响。

1 实验方法

选用尺寸为 30mm×20mm×5mm 的 AZ91 镁合金试样。用箱式电阻炉对试样进行热处理,并选用石墨粉保护试样。试样经过 415℃,16 h 固溶处理后炉冷至 300℃,分别时效 0 h、1 h、2 h、4 h、8 h,再空冷至室温,水砂纸打磨、抛光后待用。

依据国标 GB/T16545-1996,在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液中进行静态浸泡腐蚀实验,腐蚀失重率计算公式为:

$$\Delta W = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

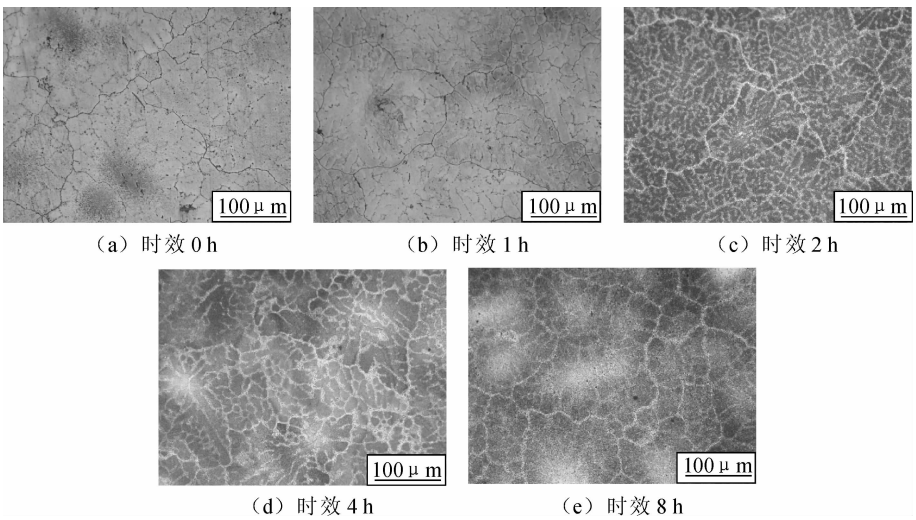
式中,W_0 为金属的初始重量,单位为 g;W_1 为清除了腐蚀产物后金属的重量,单位为 g。

采用 CHI660D 电化学工作站进行电化学腐蚀实验,采用标准的三电极体系。其中样品为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。腐蚀液是重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液,试样腐蚀面积为10 mm×10 mm。采用 Eopht-21 型金相显微镜观察镁合金组织形态,采用 TG328A(S)型电子天平测量试样重量,采用 XRD-7000 X 射线衍射仪分析试样物相及含量。

2 结果与讨论

2.1 热处理工艺对镁合金 β 相含量的影响

图 1 为经过不同的热处理工艺后 AZ91 镁合金试样的显微组织。



(a) 时效 0 h (b) 时效 1 h (c) 时效 2 h

(d) 时效 4 h (e) 时效 8 h

图 1 时效时间对 AZ91 镁合金显微组织的影响

Fig. 1 The influence of aging treatment on microstructure of AZ91 magnesium alloy

由图 1 可看出,AZ91 镁合金经不同热处理工艺处理后显微组织明显不同。固溶处理之后炉冷至 300℃,时效 0 h 的试样晶界清晰,无第二相出现;时效 1 h 的试样晶界处出现少量弥散、细小的颗粒状 β 相,随着时效时间的进一步延长,晶粒和晶界上白色的 β 相明显增多;时效 8 h 处理后的镁合金试样晶粒明显长大。因此,通过时效时间可控制 β 相析出的多少。

图 2 为经过不同热处理工艺后 AZ91 镁合金试样的 XRD 图谱。

由图 2 可看出,镁合金中主要的物相为 α 相和 β 相。随着时效时间的延长,β 相的含量依次为 0%,3%,9%,13%,21%。这也和图 1 所示的组织形貌相对应。

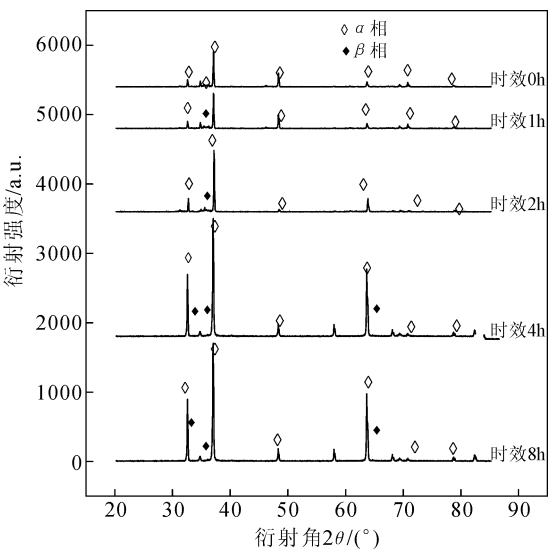


图 2 不同热处理工艺 AZ91 镁合金的 XRD 图谱

Fig. 2 The X-ray diffraction of AZ91 magnesium alloy in different heat treatment conditions

2.2 β 含量对 AZ91 镁合金耐蚀行为的影响

图 3 为不同热处理工艺处理后 AZ91 镁合金试样在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液中静态浸泡时的腐蚀失重率曲线。从图 3 可看出，β 相含量不同的试样腐蚀失重率曲线表现为明显的两种变化规律。其中 β 相含量为 0%、3% 及 9% 的试样随着腐蚀时间的延长，腐蚀不断加速，曲线表现为明显的两阶段。其初期都有一个相对的稳态阶段，期间 β 相的含量为 3% 时腐蚀失重率最大。β 相含量为 9% 时试样进入加速腐蚀的时间较短，腐蚀 150 h 以后，β 相含量为 9% 的试样其腐蚀失重率最大。β 相含量为 13% 和 21% 的试样腐蚀失重率曲线表现出先增后减、最终趋于稳态的变化规律。其中，β 相含量为 13% 的试样其腐蚀失重率的最大值和稳态值都小于 β 相含量为 21% 的试样。综合评价知镁合金中 β 相含量为 13% 时其抗腐蚀性能最好。

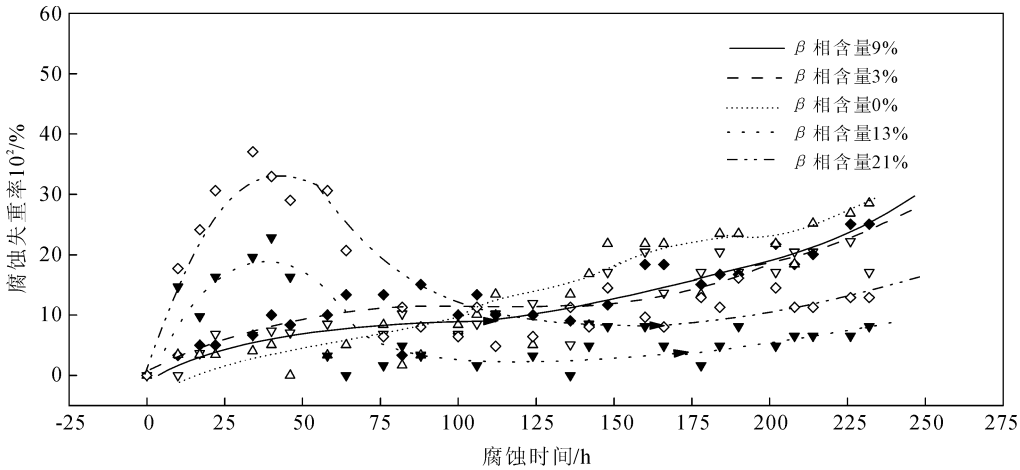
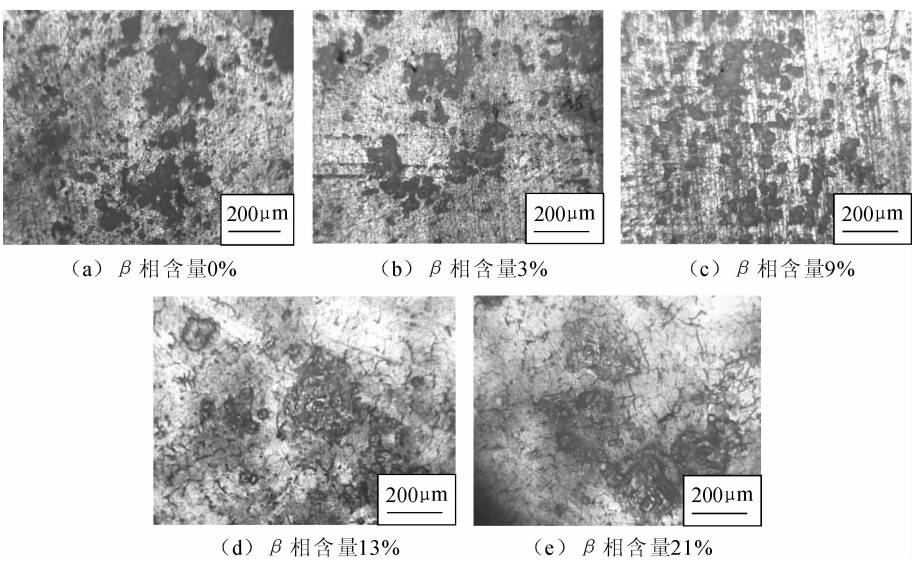


图 3 AZ91 镁合金在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液中的腐蚀失重率曲线

Fig. 3 The curves of corrosion weight loss rate of AZ91 magnesium alloy immersed in NaCl solution which NaCl percent weight in volume is 3.5%

图 4 是不同 β 相含量的 AZ91 镁合金浸泡 240 h 后的表面形貌图。由图 4 可看出，前三组试样随着 β 相含量的增加，表面腐蚀坑不断加多加深，腐蚀面积增大，其中 β 相含量为 9% 的试样腐蚀现象最严重，其腐蚀坑不仅纵横扩展连成片状，且相对较深；图 4(d)、图 4(e) 所示的两个试样表现为不同的形貌，以大面积的均匀腐蚀脱落为主，β 相含量为 13% 的试样其表面腐蚀坑最少，且腐蚀坑较浅。



(a) β 相含量0%　(b) β 相含量3%　(c) β 相含量9%

(d) β 相含量13%　(e) β 相含量21%

图 4 不同镁合金试样在重量百分比为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 240 h 后的腐蚀形貌

Fig. 4 Microstructure of AZ91 magnesium alloys immersed in NaCl solution which NaCl percent weight in volume is 3.5% for 240 h

2.3 β含量对镁合金腐蚀机制的影响

镁合金在NaCl水溶液中的腐蚀本质是微电偶腐蚀,包括:试样在腐蚀液中表面膜的形成及增厚、活性氯离子的腐蚀浸入。

腐蚀初期,镁合金发生如下反应:

$$\text{阳极}: Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e \quad (1)$$

$$\text{阴极}: 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (2)$$

随着OH^-的不断析出,$Mg(OH)_2$钝化膜生成,其反应如下:

$$Mg + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (3)$$

$Mg(OH)_2$对Cl^-具有一定的阻挡作用。随着腐蚀时间的延长,活性Cl^-扩散和吸附增强并逐渐破坏了钝化膜,从而加速了镁合金的点蚀,最终导致基体失效。

与基相α相比,β相电极电位较正,化学惰性也较大。β相含量少,则溶解的α基相少,初期电偶腐蚀速率小,生成的可阻挡Cl^-的$Mg(OH)_2$钝化膜较少,试样腐蚀较快;β相含量多,点蚀的发源区多,但β相本身的高电极电位对腐蚀也有良好的阻碍作用。

镁合金的腐蚀过程包括α相的溶解、微电偶腐蚀、$Mg(OH)_2$钝化膜形成和β相的机械阻挡过程,期间β相含量不同对各步骤的影响程度不同,镁合金的腐蚀行为必然不同。

图3中,β相含量低的三条曲线在腐蚀初期,β相含量越多,镁合金越不易形成钝化膜,失重率越大。在腐蚀初期的稳态阶段,β相含量为0%的试样其腐蚀失重率为β相含量为9%试样的50%,从而充分说明了这种情况。随着腐蚀时间的延长,由于$Mg(OH)_2$钝化膜本身较薄,其阻挡作用有限,使得β相引起的电偶腐蚀作用逐渐加强,此时β相越多,腐蚀失重率越大,图中中后期腐蚀失重率正比于β相含量也可证明该观点。

图3中β相含量分别为13%和21%的两条曲线中,随着β相含量的增加,电偶作用增强。初期腐蚀主要取决于微电偶腐蚀的快慢,β相含量越多,腐蚀越易进行,含21%β相的试样其腐蚀失重率约为含13%β相试样的2倍就证明了该点。最终的腐蚀程度取决于镁合金电偶腐蚀和β相机械阻挡的相互作用,当两者达到相互平衡时,腐蚀进入稳态阶段。腐蚀后期β相含量越多,阻挡作用越强。β相含量为13%的镁合金试样腐蚀失重率较小。当β相含量继续增多时,随着电偶腐蚀的加深,β相周围的α基相大量溶解,β相镂空而脱落,这时镁合金的腐蚀失重率又会增大。

图5为不同时效时间的镁合金在重量百分比为3.5%的NaCl水溶液中的电化学极化曲线。

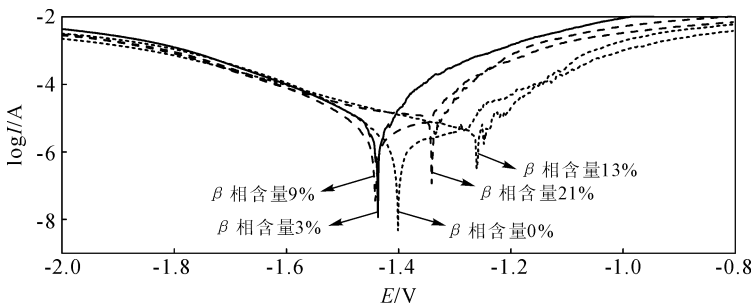


图5 不同时效时间的镁合金在重量百分比为3.5%的NaCl水溶液中的电化学极化曲线

Fig. 5 Electrochemical polarization curves for AZ91magnesium alloys immersed in NaCl solution which NaCl percent weight in volume is 3.5%

由图5可看出,腐蚀电位(单位为V):13% > 21% > 0% > 3% > 9%,腐蚀电流(单位为mA)反之,β相为13%的镁合金试样自腐蚀电位最高,自腐蚀电流最小,耐蚀性最好,这与静态浸泡实验中对应含量的镁合金试样初期腐蚀最快、最终抗腐蚀性能最好是一致的,同时亦验证了β相含量不同的镁合金腐蚀机制不同。

3 结 论

1)镁合金在重量百分比为3.5%的NaCl水溶液中浸泡腐蚀时,由于β相会影响到α-Mg的溶解、微电偶腐蚀、$Mg(OH)_2$钝化膜和β相的机械阻挡过程,因此β相含量不同,镁合金的腐蚀行为必然不同。

2)在镁合金的腐蚀初期,当β相含量低时β相主要通过影响$Mg(OH)_2$钝化膜的生成而影响其镁合金初期的腐蚀失重率。当β相含量高时β相引起的电偶腐蚀的程度则决定了镁合金的初期腐蚀失重率。

3)镁合金的腐蚀中后期,腐蚀性能主要取决于

β 相引起的电偶腐蚀和机械阻挡的相互作用。β 相含量增多，机械阻挡增强，则腐蚀失重率下降。但 β 相含量过高时，由于电偶腐蚀过强引起 α 相大量溶解，β 相镂空而脱落，因此镁合金试样腐蚀加剧。

参考文献：

[1] Zhao Mingchun , Liu Ming, Song Guangling, et al. Influence of the β-phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 [J]. Corrosion Science, 2006, 48 (5): 1249-1264.

[2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001,302(1):37-45.

[3] 贾素秋，贾树胜，姚军，等. 压铸镁合金的腐蚀行为[J]. 材料保护，2007，40(6)：20-23.
Jia Suqiu, Jia Shusheng, Yao Jun, et al. Corrosion behavior of diecast Magnesium alloy [J]. Materials Potention, 2007,40(6):20-23.

[4] Song G L, Andrej A, Matthew D. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D[J]. Corrosion Science,1999,41(2):249-273.

[5] Lunder O, Lein J E. The role of $Mg_{17}Al_{12}$ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 [J]. Corrosion Science, 1989, 45 (9):741-748.

[6] Pardo A, Merino M C E, Coy A E, et al. Corrosion behavior of Magnesium/Aluminum alloy in 3.5wt% NaCl [J]. Corrosion Science,2008,50(3):823-83.

[7] 贾瑞灵，严川伟，王福会. 不同铝添加量对镁合金显微组织及大气腐蚀行为的影响[J]. 中国府蚀与防护学报，2007，27(5)：269-273.
Jia Ruiling, Yan Chuanwei, Wang Fuhui. Influence of Aluminum content on microstructure and atmospheric corrosion behavior of Magnesium/Aluminum alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Potention, 2007, 27 (5):269-273.

[8] 徐卫军，马颖，吕维玲. 触变成型镁合金 AZ91D 在 NaCl 水溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报，2007，27(4)：206-209.
Xu Weijun, Ma Ying, Lv Weiling. Corrosion behavior of thixoformed AZ91D Magnesium alloy in NaCl aqueous solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Potention, 2007,27(4):206-209.

[9] Tunold R, Holtan H, Berfe M, et al. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions [J]. Corrosion Science,1977,17(4):353-365.

[10] 曾荣昌，柯为伟，徐永波，等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报，2001，37(7)：673-685.
Zeng Rongchang , Ke Weiwei , Xu Yongbo , et al. Recent development and application of magnesium alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001,37(7):673-685.

[11] 郭洪飞，安茂忠. 镁及镁合金电镀与化学镀[J]. 电镀与环保，2004，24(2)：1-5.
Guo Hongfei , An Maozhong. Elect roplating and elect roless nickel plating on magnesium alloy[J]. Electroplating and Pollution Control , 2004 , 24 (2) : 1-5.

[12] Sharma A K, Suresh M R , Bhojraj H , et al. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing , 1998 , 96 (3) : 10-18.

[13] 叶宏，冯燕熹，王希山，等. 镁合金的化学镀镍工艺研究[J]. 表面技术，2002，31 (6)：32-36.
Ye Hong , Feng Yanxi , Wang Xishan , et al. Technology of electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Surface Technology , 2002 , 31 (6) : 32-36.

[14] Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium [J]. Transcation IMF , 1997 , 75 (3) : 113-117.

（责任编辑　李虹燕）