

文章编号: 1004-0609(2004)10-1658-08

AZ91D 镁合金在含 SO₂ 大气环境中的初期腐蚀行为^①

林 翠¹, 李晓刚^{1, 2}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 采用室内加速的方法, 利用金相显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射等手段对 AZ91D 镁合金在含微量 SO₂ 工业污染环境中的初期腐蚀层形貌以及腐蚀产物进行了分析和研究。结果表明: SO₂ 加速镁合金的腐蚀, 随着 SO₂ 含量增加, 镁的腐蚀速率加快。镁合金的初期腐蚀具有局部腐蚀的特征。腐蚀优先从 α 相基体开始, 腐蚀初期在材料表面生成一层保护性的含有 MgO 和 Mg(OH)₂ 的薄膜。SO₂ 降低了薄液层的 pH 值, 增强溶解过程, 促进可溶性 MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O 腐蚀产物的生成, 使表面膜失去保护作用, 加速镁合金的后期腐蚀。

关键词: SO₂; 大气环境; AZ91D 镁合金; 腐蚀

中图分类号: TG 172.3

文献标识码: A

Initial corrosion of AZ91D magnesium alloy in atmosphere containing SO₂

LIN Cui¹, LI Xiao-gang^{1, 2}

(1. Corrosion and Protection Center, School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The initial surface morphology of corrosion layer, corrosion products and structure of rust layer for AZ91D magnesium alloy in SO₂ industrial polluted atmosphere were analyzed by metallographic observation, SEM and XRD. The results show that corrosion rate increases with increasing SO₂ content in the atmosphere. The initial attack has the characteristics of localized corrosion. Corrosion starts from α phase, and MgO and Mg(OH)₂ form at first, which provide a protective layer. SO₂ decreases pH in the electrolyte layer, accelerates dissolution process, and promotes the formation of MgSO₃·6H₂O and MgSO₄·6H₂O. These soluble corrosion products result in the loss of protection function and the acceleration of corrosion. Meanwhile, cracks appear with continuation of corrosion, which provide the paths for oxygen and other corrosion pollutants filtering into matrix, further resulting in severe localized corrosion.

Key words: SO₂; atmosphere; AZ91D magnesium alloy; corrosion

镁是常用的金属结构材料中最轻的一种。由于镁合金比强度、比刚度高, 消震性好, 还具有良好的切削加工性能, 因此镁合金在航空工业、汽车工业和电子通讯工业中正在得到日益广泛的应用^[1-3]。

目前越来越多的镁合金产品被应用于有污染气氛的大气环境中, 而对镁合金在大气污染环境中腐

蚀机理的研究很少, 因此对其进行系统的研究和探讨, 可为镁合金实施保护措施提供依据, 并有助于扩大其应用范围。

本文作者主要采用室内加速的方法, 利用 SEM、XRD 等手段分析和研究 AZ91D 镁合金在 SO₂ 工业污染大气环境中的初期腐蚀行为与机理。

① 基金项目: 科技部基础性重点专项基金资助项目(2001DEA30038)

收稿日期: 2004-03-03; 修订日期: 2004-05-17

作者简介: 林 翠(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 林 翠, 博士; 电话: 010-62333975; E-mail: lincwi@sohu.com

1 实验方法

试样采用 AZ91D 镁合金, 其化学组成(质量分数, %) 为: Al 8.89, Zn 0.78, Mn 0.24, 其余为 Mg。尺寸为 40 mm × 20 mm × 3 mm。

1.1 室内加速实验

由无音无油空压机、气体净化前处理装置、微量腐蚀气体发生装置、恒温水浴槽、样品室、气体回收装置构成模拟污染大气腐蚀系统, 其示意图见图 1。该系统可用于在室内模拟工业污染的大气环境, 其特点如下:

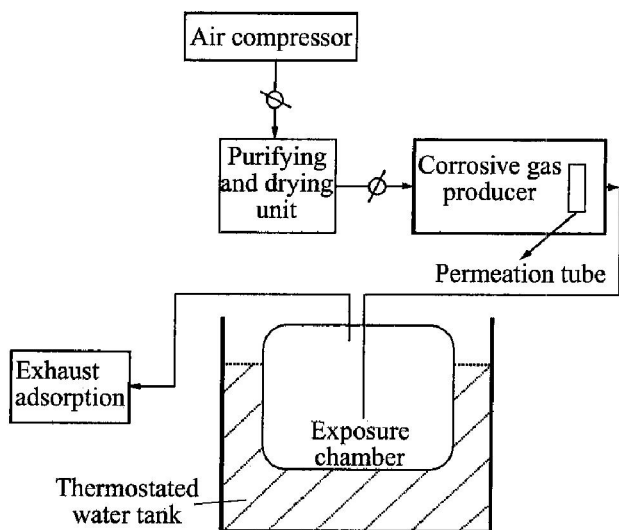


图 1 模拟污染环境中金属材料初期腐蚀行为装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up of atmospheric corrosion

1) 空气的净化干燥系统 通过碱石棉、硅胶、分子筛、氢氧化钠等纯化和干燥空气, 从而得到一定流量的纯净干燥的空气。

2) 微量腐蚀气体发生装置 该部分含有渗透管及配套的半导体自适应恒温装置, 渗透管由国家标准物质研究中心制作和标定。装置可连续产生高纯低浓度的污染气体, 如 SO₂、NO₂ 等, 也可多台微量腐蚀气体发生装置联用, 同时产生多种微量气体。

3) 腐蚀实验槽 用恒温水浴槽控制温度, 在实验槽底部放入一定量的甘油水溶液, 可控制实验所需的湿度。

4) 气体回收部分 因大气腐蚀中所用的腐蚀性气体多为酸性气体, 故可用碱性液体进行回收。尾气经 10% 的氢氧化钠吸收处理后直接排向室外。

利用恒温水浴槽控制样品室温度为 25 °C, 配

置适当浓度的甘油水溶液放入样品室中, 使样品室湿度恒为 95%, 持续通入含 5 mg/m³ 和 50 mg/m³ SO₂ 的空气。

SO₂ 的质量浓度可通过调节空气的流量来控制, 可按式 (1) 进行计算:

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{p_0 V_0}{T_0 M} \cdot \frac{T}{p} \cdot \frac{R}{Q} \times 10^3 \quad (1)$$

式中 $\rho(\text{SO}_2)$ —微量腐蚀气体的质量浓度, mg/m³; M —腐蚀气体的摩尔质量, g/mol; p_0 —标准大气压强, Pa; V_0 —腐蚀气体的摩尔体积, L/mol; T_0 —标准温度, K; p —环境大气压强, Pa; T —室温, K; R —渗透管的渗透率, $\mu\text{g}/\text{min}$; Q —稀释气体流量, mL/min。

对于渗透率为 1.64 $\mu\text{g}/\text{min}$ 的 SO₂ 渗透管, 当实验温度控制为 308 K、流速为 0.120 L/min 和 0.012 L/min 时, 所产生污染气体 SO₂ 的含量为 5 和 50 mg/m³。

1.2 腐蚀速率测定

首先将试样经 200~1 000 号水磨砂纸打磨至光亮, 酒精擦洗, 蒸馏水冲洗, 冷风吹干, 最后称量。然后将试样放入实验箱中, 腐蚀一段时间后, 取出试样, 用 CrO₃ (180 g/L) 水溶液 (80 °C, 10 min) 去除镁合金腐蚀产物, 蒸馏水冲洗后用无水乙醇擦洗, 冷风吹干, 放置干燥器内 24 h, 然后称量。采用式 (2) 计算平均腐蚀速率:

$$V = (m_0 - m_1 - m_2) / \rho A \quad (2)$$

式中 V 是腐蚀深度, mm; ρ 是金属材料的密度, g/cm³; m_0 为试样原始质量, g; m_1 为试样清除腐蚀产物后的质量, g; m_2 为清除腐蚀产物时同样腐蚀尺寸、同种材料的空白试样的校正质量损失, g; A 是腐蚀试样的表面积, m²; t 是腐蚀时间, h。

1.3 形貌和腐蚀产物的检测

用日本理学 DMAX-RB (Cu K α) XRD 和 VG ESCALAB MK2 (MgK α) 光电子能谱仪分析腐蚀产物。用 Cambridge stereoscan 360 扫描电镜观察试样表面微观腐蚀形貌变化。用 MET 型金相显微镜观察不同时期锈层的生长情况。

2 实验结果

图 2 所示是 AZ91D 镁合金的金相组织, 从中可以看出, 它是由 α 相基体和 β 相 (Mg₁₇Al₁₂) 组成

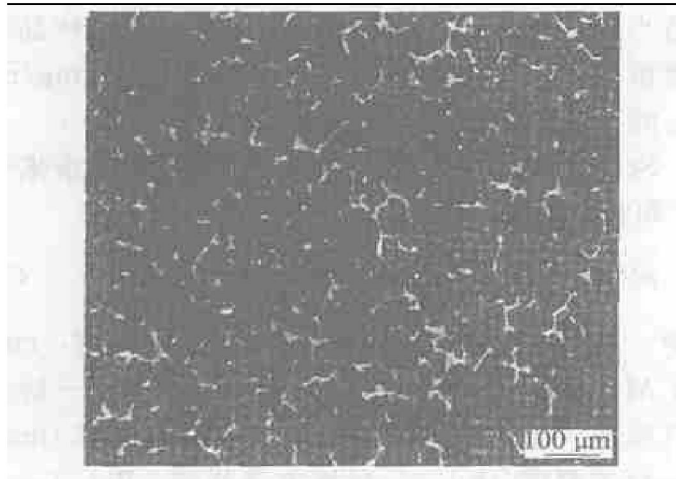


图 2 AZ91D 镁合金的金相组织
Fig. 2 Microstructure of AZ91D alloy

的多相合金。

2.1 早期腐蚀行为观察

利用显微硬度计在试样表面打上标记, 腐蚀一定时间后取出, 在金相显微镜下观察相同区域的腐蚀形貌变化, 同时在扫描电镜下观察微观形貌的变化。

1) 纯空气中的腐蚀

在纯空气中, 34 h 后表面出现灰黑色斑点, 随腐蚀时间的延长, 灰黑色斑点逐渐增多。图 3 中的圆圈和方框是在观察的区域中选取的几个变化比较明显的小区域。且从图 4 中可明显发现腐蚀主要集中在 α 相基体。在扫描电镜下观察发现腐蚀产物呈圆胞状。

2) 含 SO_2 污染大气中的腐蚀

在金相显微镜下观察发现, 首先在试样表面出现斑点状腐蚀产物, 随腐蚀的不断进行, 斑点状腐蚀产物不断的生长扩大, 向附近区域延伸。当通入 $5 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 时, AZ91D 镁合金腐蚀 24 h 后, 表面局部发生腐蚀, 出现灰黑色斑点, 大部分区域没有失去金属光泽, 48 h 后表面发生腐蚀的区域有所扩大, 区域中灰黑色斑点的数目有所增加, 72 h 后发生腐蚀的区域继续扩大, 而且区域中斑点变得更加密集。而当通入 $50 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 时(图 5), 9 h 后表面已发生腐蚀, 出现灰黑色斑点, 34 h 后腐蚀区域扩大, 腐蚀明显加快, 178 h 表面 2/3 完全覆盖一层腐蚀层, 从实验结果可以发现 $50 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 环境中镁合金比通入 $5 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 环境中的腐蚀快且严重。图 5 中的圆圈和方框是在观察的区域中选取的几个变化比较明显的小区域。

在扫描电镜下观察, 当通入 $5 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 时

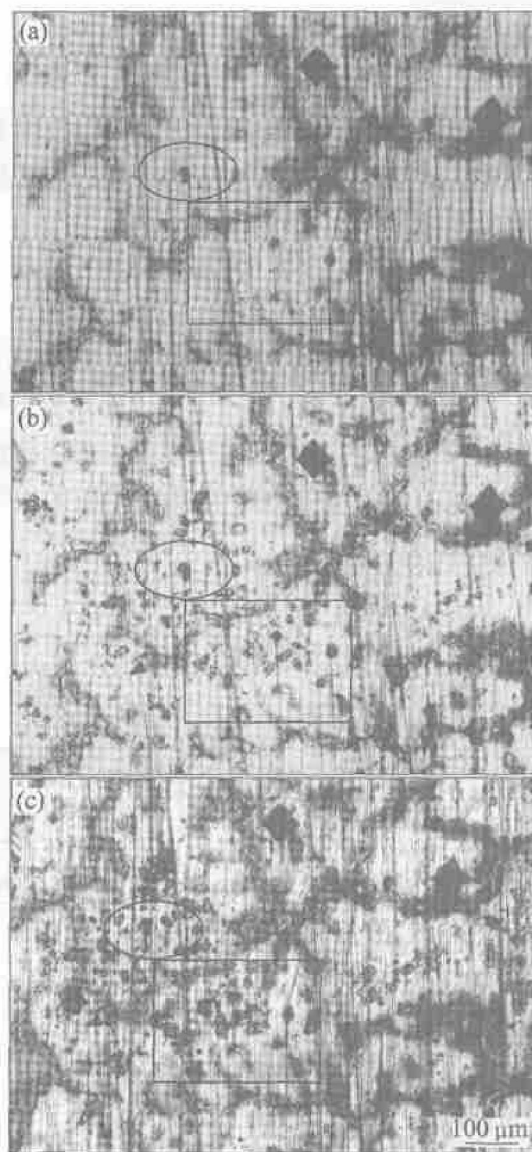


图 3 在纯空气中不同时间表面同一区域腐蚀情况变化

Fig. 3 Variation of corrosion morphologies
observed in same area in pure air
(a) —Before weathering; (b) —58 h; (c) —130 h

(图 6), 腐蚀 120 h, 将腐蚀产物放大后发现有许多孔洞, 240 h 后, 相对 120 h 的表面形貌, 发现腐蚀产物的晶胞已经长大, 有许多裂纹和缝隙存在, 360 h 后发现腐蚀更加严重, 在 1 500 倍下观察其内部结构, 发现其内部的孔洞结构变得更加密集。图 7 呈现了 $50 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 环境中表面形貌变化的结果。120 h 后表面已发现有明显的腐蚀现象, 放大后同样发现腐蚀产物有开裂现象。360 h 后腐蚀扩展, 腐蚀产物增多, 而且变得更加密集。腐蚀优先从 α 相基体开始, 且随腐蚀的不断进行, 越来越多的腐蚀产物沿着 β 相的边界生长(见图 7 (f))。

2.2 后期腐蚀速率测定

图 8 所示是通入不同浓度的 SO_2 气体试样的



图 4 在纯空气中镁合金表面的微观形貌

Fig. 4 Morphologies of magnesium alloy

(a) —Corrosion after 120 h;
(b) —Corrosion after 720 h

增量随着时间的变化情况。从图 8 中可以发现: SO₂ 加速了镁合金的腐蚀, 随着 SO₂ 浓度的增加, 镁的腐蚀增量明显增加。对图 8 中的曲线进行拟合, 符合指数衰减规律:

$$\frac{\Delta w}{A} = B + D \exp[-(t - t_0)/k]$$

(3)

拟合所得的 B 、 D 和 k 值见表 1。从拟合结果可以看出, SO₂ 使腐蚀产物膜的保护性能下降。

表 1 由式(3)拟合所得 B 、 D 、 k 值

Table 1 B , D , k values calculated by using Eqn. (3) to correlate experimental data

Environment	B	D	k
Pure air	55.65	- 27.11	237.03
$\rho(\text{SO}_2) = 5 \text{ mg/m}^3$	220.82	- 228.55	339.82
$\rho(\text{SO}_2) = 50 \text{ mg/m}^3$	2 507.80	- 2 414.76	1 514.23

2.3 腐蚀产物分析

腐蚀产物的 EDXS 分析表明: 纯空气中, 表面腐蚀产物中主要元素有 Mg、O 和少量的 Al, 在含 SO₂ 工业污染大气环境中, 表面的腐蚀产物中除了 Mg、O、Al, 还含有 S 元素, 且随 SO₂ 浓度的增加, 腐蚀产物中 S 的含量也呈增加趋势(见表 2)。

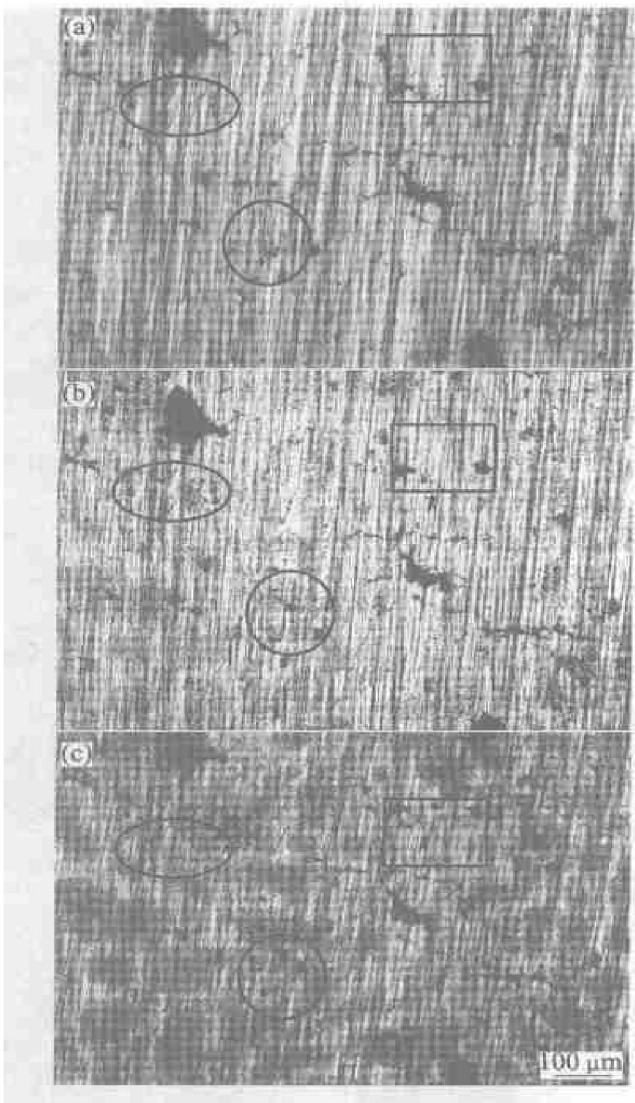


图 5 在含 50 mg/m³SO₂ 大气环境中不同时间表面同一区域腐蚀情况变化

Fig. 5 Variation of corrosion morphologies observed in same area in air containing 50 mg/m³ SO₂
(a) —Before weathering; (b) —9 h; (c) —34 h

表 2 AZ91D 镁合金表面腐蚀产物的 EDXS 结果

Table 2 EDXS results of corrosion products on surface of AZ91D magnesium alloy (mass fraction, %)

Environment	Mg	O	S	Al
Pure air	51.29	46.69	2.02	
$\rho(\text{SO}_2) = 5 \text{ mg/m}^3$	32.14	65.32	0.98	1.56
$\rho(\text{SO}_2) = 50 \text{ mg/m}^3$	36.18	60.74	1.60	1.48

采用 XRD 分析镁合金表面的腐蚀产物结果见图 9。在纯空气中主要腐蚀产物为: MgO、Mg(OH)₂、Al(OH)₃; 而在含 SO₂ 工业污染大气环境中, 主要产物有 MgO、Mg(OH)₂、MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O。

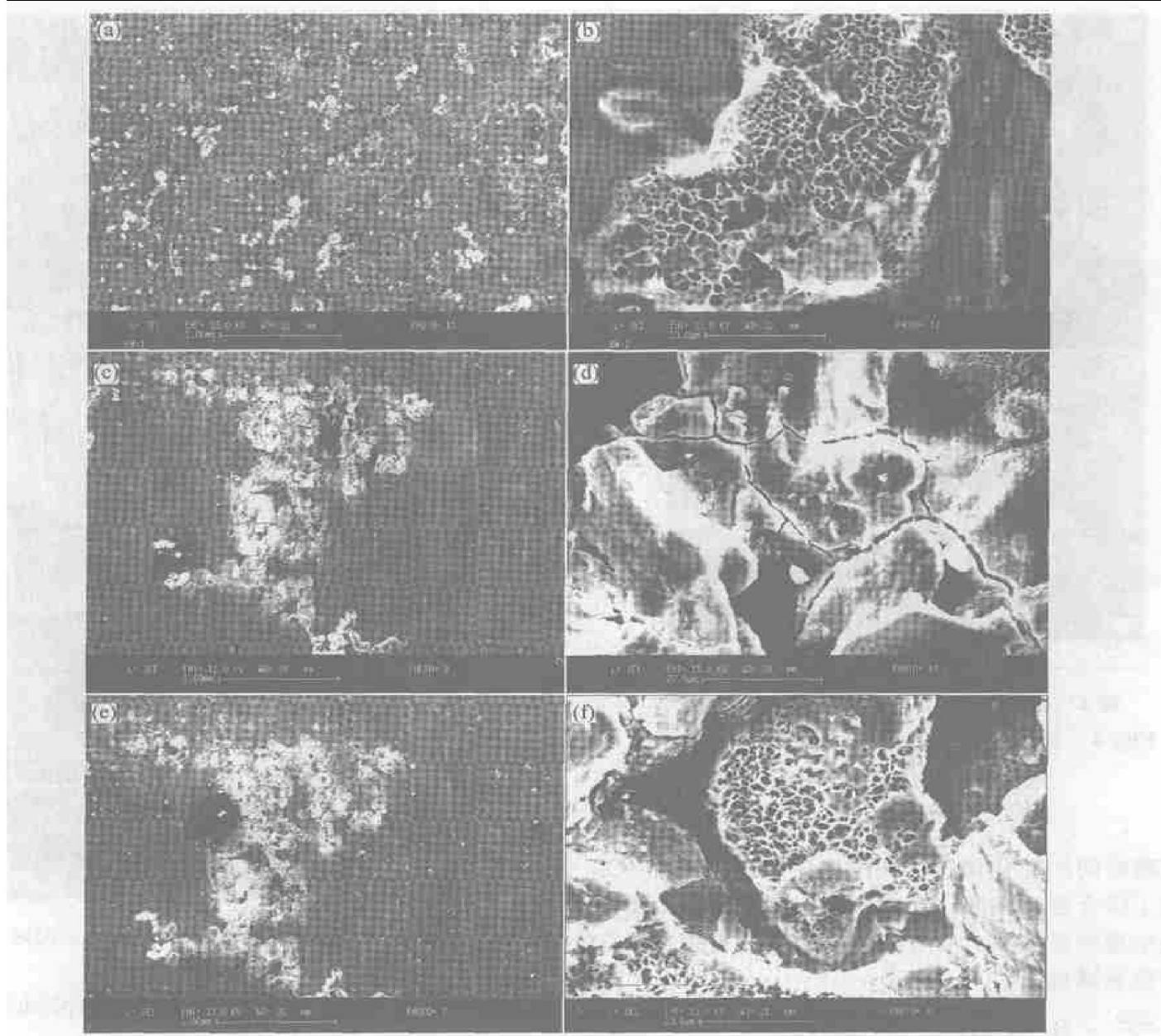


图 6 在含 $5 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ 大气环境中 AZ91D 镁合金表面形貌的变化

Fig. 6 Morphologies of AZ91D magnesium alloy for accelerated test with $5 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$
(a) -120 h; (b) -20 h (magnified); (c) -240 h; (d) -240 h (magnified); (e) -360 h; (f) -360 h (magnified)

3 分析和讨论

镁合金在工程中的应用受到限制的主要原因是其弹性模量低, 可塑性差, 尤其是耐腐蚀性能差^[4~7]。Song 等^[8~10]对镁合金腐蚀的研究表明: 大气中的湿度、降雨量是影响其腐蚀的重要因素, 镁合金的腐蚀随相对湿度的增加而增强, 当空气中湿度超过 92% 左右时, 大多数镁合金的腐蚀速率将显著增加。此外大气受到污染, 如大气中含有硫化物、氯化物和 CO_2 等^[11~14], 也会促进镁的腐蚀。在液相和干燥气相的 SO_2 中, 镁合金都不会发生腐

蚀。但在湿的 SO_2 气体中, 由于亚硫酸和硫酸的形成, 镁及其合金会发生严重的腐蚀。

1) 水蒸汽在金属表面上的凝聚

镁合金的表面具有吸附凝聚水分子的能力, 会在其表面形成一层很薄的水膜。镁合金在常温时主要发生的是物理吸附, 物理吸附不需要活化能, 并且吸附是多分子层的, 物理吸附的吸附热接近于水的凝聚热, 即 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 吸附过程的焓变为:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= -285.83 - (-241.82) \\ &= -44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

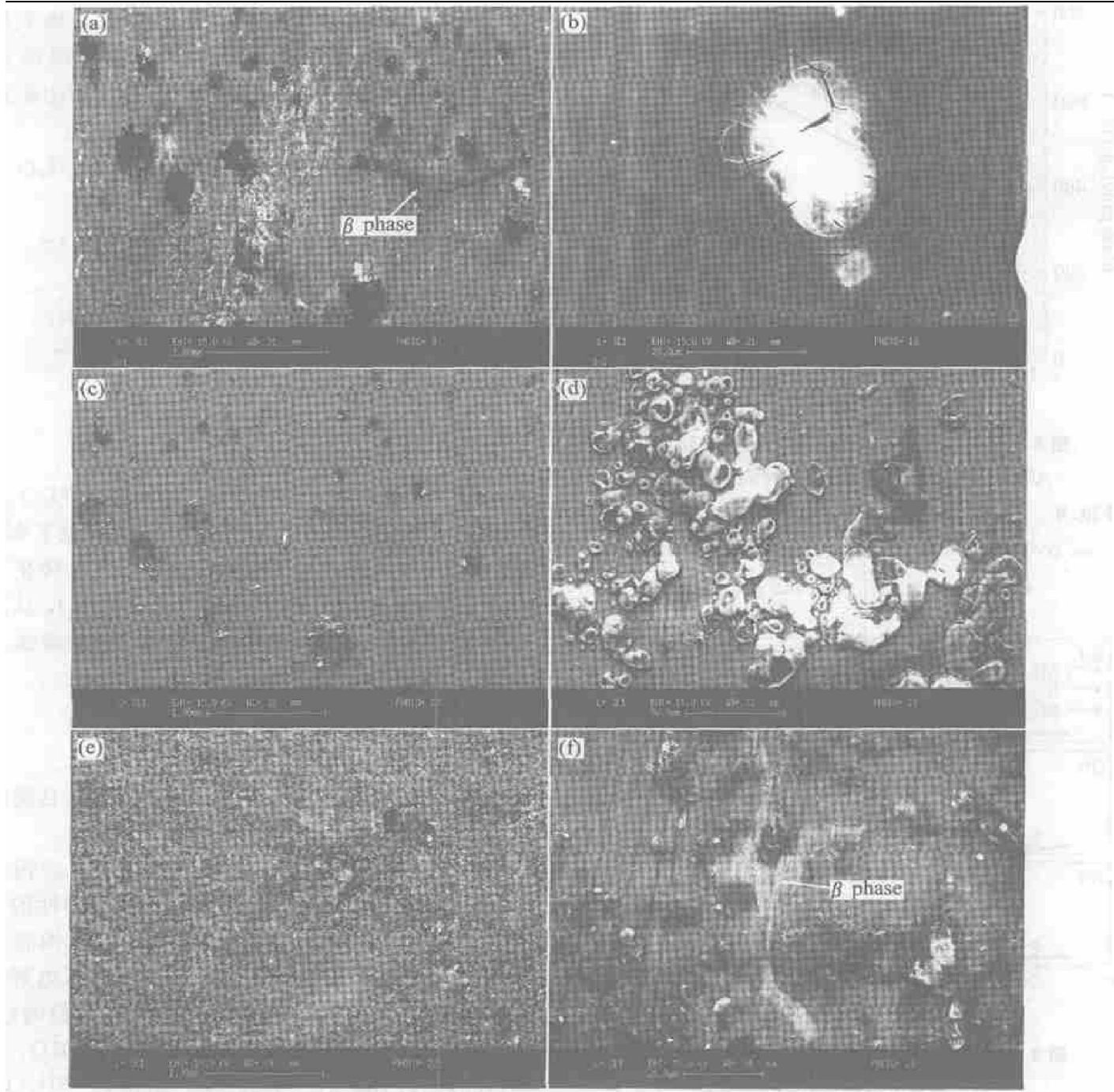
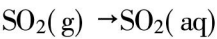


图 7 在含 50 mg/m³ SO₂ 大气环境中 AZ91D 镁合金表面形貌的变化

Fig. 7 Morphologies of AZ91D magnesium alloy for accelerated test with 50 mg/m³ SO₂
(a) -120 h; (b) -120 h (magnified); (c) -240 h; (d) -240 h (magnified); (e) -360 h; (f) -360 h (magnified)

2) SO₂ 气体沉积并溶解到水膜中, 在水膜中吸附与离解

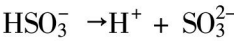
SO₂ 分子的极性极强, 易溶于水, 常温常压下饱和水溶液中所溶解 SO₂ 的气体体积与水的体积比为 32。



它会生成很不稳定的亚硫酸, 在水溶液中存在下列离解平衡:



$$K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$$



$$K_2 = 6.1 \times 10^{-8}$$

由离解常数可知, 溶于水中的 SO₂ 大部分以弱的水合分子形式存在, 同时 HSO₃⁻ 离子的浓度大大超过 SO₃²⁻ 离子的浓度。

3) 电化学反应

当金属表面形成连续电解液薄层时, 就开始了电化学腐蚀过程^[15]。首先, 镁的阳极分解仅发生在表面的部分区域, 主要是 α 相基体, β 相由于铝含量高, 富铝表面膜结构致密, 从而能够阻滞腐蚀反

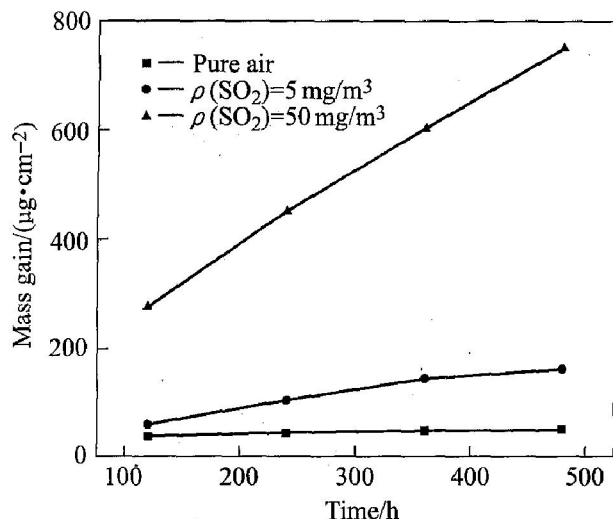


图 8 在纯空气和不同浓度 SO₂ 大气环境中 AZ91D 镁合金的腐蚀增量随时间的变化

Fig. 8 Mass gain of AZ91D magnesium alloy vs corrosion time for accelerated test with different concentrations of SO₂

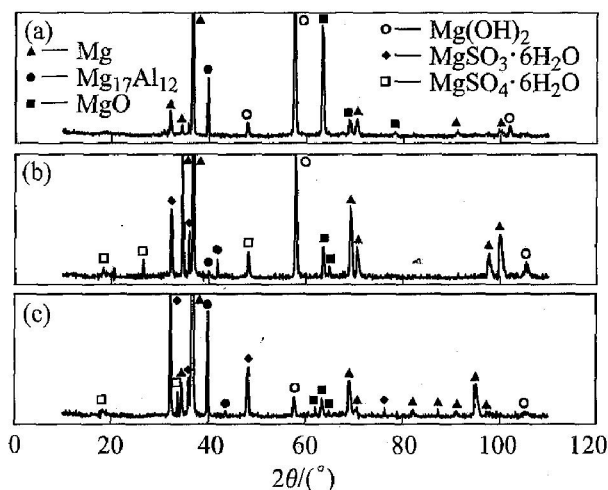
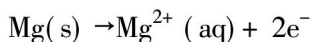


图 9 在纯空气和不同浓度 SO₂ 大气环境中 AZ91D 镁合金腐蚀产物的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of atmospheric corrosion product of AZ91D with different concentrations of SO₂

(a)—Pure air; (b)—ρ(SO₂)=5 mg/m³;
(c)—ρ(SO₂)=50 mg/m³

应的进一步发生:



镁的阴极反应通常被认为是氧的还原:



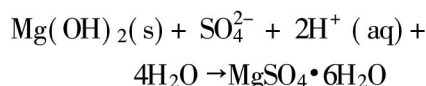
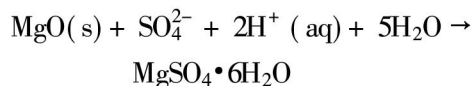
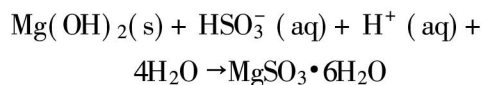
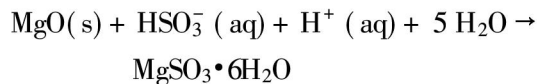
在阴极区生成氢氧根, 阳极附近生成氢氧化镁(羟基化的氧化物), 形成块状腐蚀产物:



$$\Delta G = -63.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SO₂ 在水膜中吸附与离解生成的亚硫酸氢根离

子向阳极区移动, 与阳极区羟基化的金属氧化物(—Mg—OH) 交换形成金属-亚硫酸根络合物(—SO₃⁻), SO₂ 的连续溶解使电解液膜中阳极区 pH 值降低, 从而增强了阳极溶解的过程:



由于 MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O 在水中可溶, 因此不能作为固体腐蚀产物沉积下来。腐蚀产物从有保护性的 MgO 和 Mg(OH)₂ 转化为可溶性的 MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O, 从而失去了保护膜的保护作用, 加速了镁后期的腐蚀。

4 结论

1) SO₂ 的通入加速了镁合金的腐蚀, 且随着二氧化硫浓度的增加, 镁的腐蚀速率加快。

2) AZ91D 镁合金在含 SO₂ 的模拟工业污染大气中, 腐蚀初期在材料表面生成一层保护性的含有 MgO 和 Mg(OH)₂ 的薄膜, 此薄膜对腐蚀有一定的阻碍作用。但由于 SO₂ 的存在, 其溶入电解液膜中, 使阳极区 pH 值降低, 从而增强了溶解的过程。腐蚀产物也从有保护性的 MgO 和 Mg(OH)₂ 转化为可溶性的 MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O。

3) 在纯空气中主要腐蚀产物为: MgO、Mg(OH)₂、Al(OH)₃; 而在含 SO₂ 工业污染大气环境中, 腐蚀产物主要有 MgO、Mg(OH)₂、MgSO₃·6H₂O 和 MgSO₄·6H₂O。

4) 初期大气腐蚀具有局部腐蚀的特征。腐蚀优先从 α 相基体开始, 在 SO₂ 存在条件下, 生成的腐蚀产物膜上有缝隙或裂纹产生, 这种现象促进了水和其它污染气体在该部位的吸附, 加剧了该部位的进一步腐蚀, 故镁合金的大气腐蚀是一种不均匀的局部腐蚀。

REFERENCES

[1] 曾荣昌, 柯伟, 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 Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Recent development and application of magnesium alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673 - 685.
- [2] Friedrich H, Schumann S. Research for a "New Age of Magnesium" in the automotive industry [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 276 - 281.
- [3] 张永君, 严川伟, 王福会, 等. 镁的应用及其腐蚀与防护 [J]. 材料保护, 2002, 35(4): 4 - 6.
- ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui, et al. Application, corrosion and protection of magnesium and its alloy [J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 4 - 6.
- [4] 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 - 586.
- WU Zhen-ning, LI Pei-jie, LIU Shu-xun, et al. Present state of research on corrosion of magnesium alloys [J]. Foundry, 2001, 50(10): 583 - 586.
- [5] 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: 753 - 757.
- XU Yue, CHEN Xiang, Lǚ Zǔ-shun, et al. Corrosion characteristic and protection technique for Mg alloy [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 33: 753 - 757.
- [6] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302: 37 - 45.
- [7] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 381 - 385.
- [8] Guangling Song, Andrej A, Matthew D. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1999, 41: 249 - 273.
- [9] Guangling Song, Andrej A, Davaid S, et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions [J]. Corrosion Science, 1997, 39(10 - 11): 1981 - 2004.
- [10] Guangling Song, Andrej A. Corrosion behavior of AZ21, AZ501 and AZ91 1N sodium chloride [J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769 - 1791.
- [11] Lindstrom R, Svensson J E, Johansson L G. The influence of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of some magnesium alloys in the presence of NaCl [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): B103 - B107.
- [12] Mathieu S, Rapin C, Hazan J, et al. Corrosion behavior of high pressure die cast and semi-solid cast AZ91D alloys [J]. Corrosion Science, 2002, 44(2): 737 - 756.
- [13] Ghali E. Corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Materials Science Forum, 2000, 350 - 351: 261 - 272.
- [14] Thorne N A, Jugnet Y, Reboul M, et al. Comparison of the natural oxide films on Mg and its alloys [J]. Surface and Interface Analysis, 1990, 16: 315 - 318.
- [15] 严川伟, 何毓番, 林海潮, 等. 铜在含 SO₂ 大气中的腐蚀初期规律和机理 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 645 - 648.
- YAN Chuan-wei, HE Yu-fan, LIN Hai-chao, et al. Initial mechanism of copper in atmosphere containing SO₂ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 645 - 648.

(编辑 吴家泉)