

[文章编号] 1004-0609(2002)05-1016-05

非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为^①

王 成¹, 张庆生², 江 峰¹, 张海峰², 胡壮麒²

(1. 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;

2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 利用电化学极化曲线方法、交流阻抗(EIS)技术和扫描电子显微镜(SEM)研究了 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 非晶及相应的晶化合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。极化曲线测试结果表明, 非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 NaCl 溶液中为活性溶解, 腐蚀反应由阴极反应和阳极反应共同控制。EIS 测试表明, 随着浸泡时间延长, 非晶合金耐蚀性下降, EIS 由 3 个时间常数变为 2 个时间常数。SEM 测试表明, 非晶合金经过 24 h 浸泡后, 表面发生了极为不均匀的腐蚀; EDAX 能谱表明, 非晶合金经过浸泡后, 表面成分发生了较大变化, 含镁量减少, 表面出现了浓度分布不均匀的氧元素。晶化后 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金的耐蚀性略有提高。探讨了非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀机理。

[关键词] $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 非晶合金; 电化学; 交流阻抗; 腐蚀行为

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

非晶合金是以很高的冷却速度获得的一种新型的金属材料, 它的一个特点是没有晶界, 在相的结构方面与液态金属相同, 所有的金属原子以无序的状态构成金属材料, 某些非晶合金的物理或化学性能比其相应的晶态合金优越^[1, 2]。近年来的研究发现, 非晶合金的化学性质中最有价值的是不少合金具有优异的耐蚀性能。镁合金由于密度小而应用于汽车工业和航空工业, 然而由于它的耐蚀性能差而受到限制。近年来具有优良的力学性能和耐蚀性的新镁系合金不断出现^[3~5], 且又研制出新的 $Mg-Y-Cu$ 和 $Mg-Y-Ni$ 系非晶合金^[6~8]。我国对非晶材料的研究起步较晚, 但在材料的制备等方面已取得了可喜的成果, 中科院金属研究所已能够制造出大块的非晶合金, 但对其腐蚀行为的研究相对滞后, 对其在各种环境介质中的应用缺乏理论上的指导。国内对非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 的腐蚀行为的研究尚未见报道。作者采用电化学极化曲线方法、交流阻抗技术和扫描电子显微镜技术研究了非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 对其应用有一定指导意义。

1 实验

实验材料为非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$, 用 500~800# 耐水砂纸逐级打磨成工作面积为 $0.2\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ 的工作电极, 丙酮除油后用蒸馏水反复冲洗干净, 非工作面用环氧树脂密封, 放于干燥器中待用。

电化学实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂片。极化曲线测试采用 PAR M352 电化学测试系统, 扫描速度为 0.3 mV/s 。交流阻抗测试系统为美国 EG&G PARC 公司的 M398 电化学测试系统, 该体系由 M273 恒电位仪、M5210 锁相放大器、微机和相应的测试软件组成。交流正弦激励信号幅值为 10 mV , 测试频率范围为 $10^{-3} \sim 10^5\text{ Hz}$ 。实验所用的 NaCl 为分析纯试剂, 溶液用一次蒸馏水配制, 未经除氧处理。所有实验均在室温下进行。应用荷兰 Philips 公司的 XL30 型扫描电子显微镜观察表面的腐蚀形貌, 并分析其化学元素组成。

2 结果与讨论

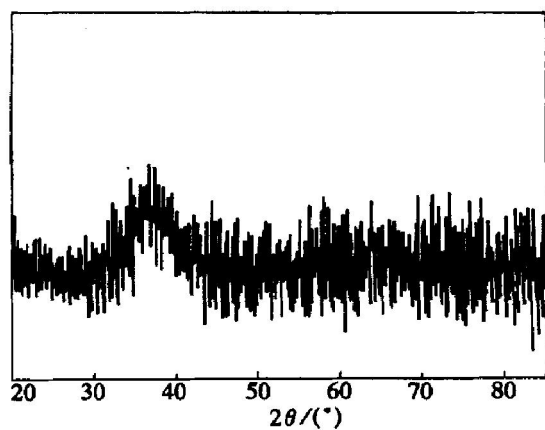
2.1 非晶合金组织测试

图 1 所示为非晶试样 X 射线衍射(XRD)结果, 可见, 试样的 XRD 图谱为典型非晶馒头峰, 没有

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067201)

[收稿日期] 2001-12-03; [修订日期] 2002-03-05

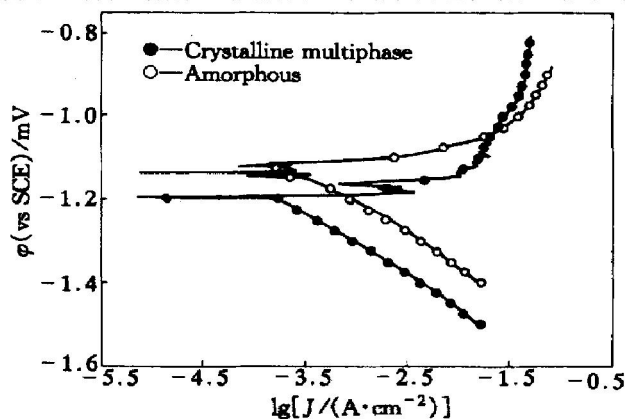
[作者简介] 王 成(1971-), 男, 助理研究员, 博士研究生。

图 1 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 非晶合金 X 射线衍射谱Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ amorphous alloy

发现晶体衍射峰, 表明此试样为完全非晶态组织。

2.2 极化曲线测试

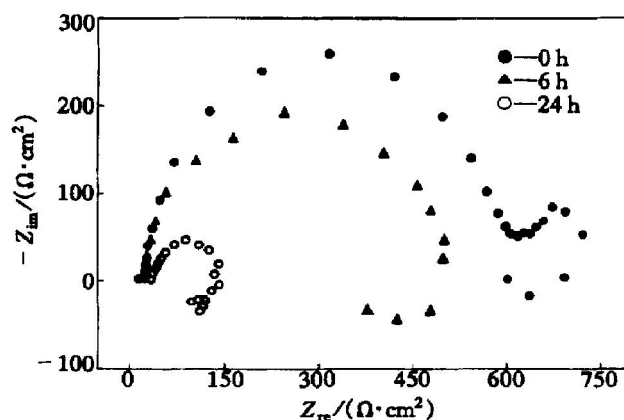
图 2 所示是非晶及晶化的 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可见, 非晶合金的极化曲线具有对称性特点, 表明腐蚀由阳极反应和阴极反应共同控制。极化曲线拟合结果表明, 腐蚀电位为 -1.14 V , 腐蚀电流密度为 0.196 A/m^2 。腐蚀电位较纯镁有较大幅度提高, 主要是由于非晶合金中的合金元素铜的标准电位很高 (0.345 V), 而钇的标准电位 (-2.37 V) 与镁的 (-2.34 V) 相近。在腐蚀电位以上很窄的电位范围内, 电流密度随极化电位的升高而降低, 而后又急剧增大, 表明非晶合金的钝化倾向小, 而钝化膜又很不稳定, 接着发生活性溶解。非晶合金在腐蚀电位附近极化曲

图 2 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线Fig. 2 Polarization curves of $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ alloy in 3.5% NaCl solution

线出现了波动, 表明在腐蚀电位下, 非晶合金发生了不均匀腐蚀。这种现象的出现可能与不同的合金元素吸附活性 Cl^- 离子不同以及所形成的腐蚀产物不具备保护性有关。相比之下, 相同成分晶化合金的腐蚀电位降低, 约为 -1.198 V , 而腐蚀电流密度较非晶合金的也有所降低, 约为 0.187 A/m^2 。另外, 晶化后, 钝化范围增大, 但同时钝化电流密度增大, 对阳极溶解的抑制作用并没有加强, 晶化后阴极反应程度明显降低。为了考察合金的表面状态变化, 在开路电位下测试了非晶合金的电化学阻抗。

2.3 非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS

图 3 是非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 在 NaCl 溶液中经过不同时间浸泡后在开路电位下的 Nyquist 图。未经浸泡的非晶合金的 EIS 有 3 个时间常数、高频和中频下的容抗弧和低频下的感抗弧。低频感抗弧表明非晶合金已经发生了点腐蚀。浸泡 6 h 后, 非晶合金的 EIS 由高频的容抗弧和低频的感抗弧构成, 而经过 24 h 浸泡后, 非晶合金的 EIS 仍由高频容抗弧和低频感抗弧构成。另外, 从图 3 可以看出, 随着浸泡时间延长, 电化学反应电阻不断降低, 耐蚀性下降。非晶合金在未经浸泡的情况下, 电极系统的法拉第过程除了受电极电位影响外, 还受到另外两个状态变量的影响, 此时的法拉第阻抗的等效电路可用图 4(a) 表示^[9, 10], 两个状态变量可能为腐蚀产物和溶液中活性 Cl^- 离子的吸附。当非晶合金经过 6 h 和 24 h 浸泡后, 电极系统的法拉第过程

图 3 非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中开路电位下的 EISFig. 3 EIS of amorphous alloy $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ in 3.5% NaCl solution after different immersion times

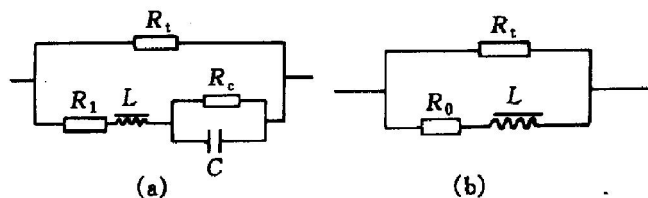


图 4 非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuits for EIS of $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ amorphous alloy in 3.5% NaCl solution

(a) —Without immersion;

(b) —Immersed for 6 h and 24 h

除了受电极电位影响外,还受到另外一个状态变量的影响,此时的法拉第阻抗的等效电路如图 4(b)所示。在不同的腐蚀体系中,金属(合金)都具有一个零电荷电位,金属表面处于非平衡状态,具有吸附离子的特性,非晶合金在 NaCl 溶液中浸泡,活性 Cl^- 离子不断吸附在表面,随着时间延长,吸附达到动态平衡,处于相对稳定状态,此时这个状态变量对 EIS 的影响可以忽略,但另一个状态变量,即腐蚀产物,却始终影响 EIS。

2.4 不同组织状态的合金的 EIS

图 5 所示是晶化及非晶 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金在开路电位下的 EIS 谱。可见,在晶化状态下,合金的 EIS 谱发生了变化,由高频容抗弧和低频容抗弧构成,此时反映电化学反应电阻的高频容抗弧较非晶态的增大,表明在 NaCl 溶液中晶态合金较非晶态合金具有较好的耐蚀性能。这与前面的极化曲线测试结果是一致的。

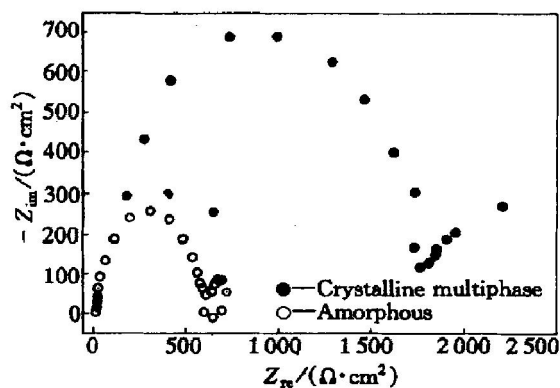


图 5 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中开路电位下的 EIS

Fig. 5 EIS of $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ alloy at E_{corr} in 3.5% NaCl solution

2.5 恒电位测试

图 6 所示是晶化及非晶 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金在腐蚀电位以上 200 mV 时的恒电阳极极化曲线。两种状态下曲线形状相似,开始时电流密度急剧上升,达到最大值后又急剧下降,最后趋于稳定,这可能与非晶合金在 NaCl 溶液中表面腐蚀产物的形成有关。根据 $Cr-H_2O$ 系的 $\Phi-pH$ 图^[11],在所加电位范围内,Cu 是稳定的,但溶液未经除氧处理,此时铜也会发生缓慢氧化,形成少量的腐蚀产物 CuO_2 ,进而形成 CuO ,而 Mg 和 Y 在此电位范围内是不稳定的,腐蚀速度较快,形成的腐蚀产物膜疏松多孔不具有保护性,同时由于溶液中的活性 Cl^- 离子的吸附及侵蚀作用,会造成腐蚀产物膜的不断溶解和离开金属/溶液界面,最后腐蚀产物的形成和溶解趋于平衡,致使恒电阳极极化电流密度趋于稳定。恒电位 $J-t$ 曲线的双对数曲线表明,在电流密度下降阶段,非晶合金的直线斜率为 -0.24,与 Gebert 等所研究的同种非晶合金在 $H_3BO_3/Na_2B_4O_7$ 缓冲溶液中的有所不同^[12],而晶化后直线的斜率为 -0.74,晶态电流密度峰值较非晶态的大,而最终稳定电流较非晶态的小得多,表明晶化后在 NaCl 溶液中,合金表面形成的表面膜较稳定,具有更好的耐蚀性。

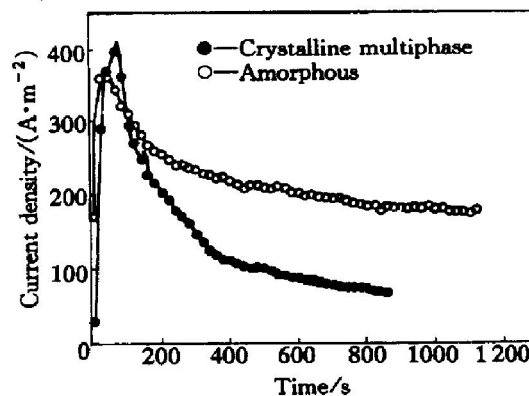


图 6 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金在腐蚀电位以上 200 mV 恒电位极化曲线

Fig. 6 Potentiostatic polarization tests at 200 mV above E_{corr}

2.6 非晶合金腐蚀形貌及成分变化

图 7 所示是非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中经过 24 h 浸泡后的 SEM 照片。可见,非晶合金在 NaCl 溶液中发生了较为严重的不均匀腐蚀,由于腐蚀作用表面变得凹凸不平。EDAX 能谱分析表明,表面含有 Mg, Y, Cu 和 O 4 种元素及少量 Cl 元素,表

面是一种由 Mg, Y, Cu 和 O 组成的复杂氧化物。Mg, Y 和 Cu 3 种元素的含量与基体成分基本相同。对于不同的腐蚀区域, 各个元素的含量大为不同。在图 7(a) 中标有 A 点处, 即腐蚀坑处, Cu 的含量较高, 而其它元素 Mg, Y 和 O 的含量较低, 图中标有 B 的区域中, 含 Cu 较少, 而 Mg, Y 和 O 的含量较高。对于图 7(b) 中的大的白色区域中 Cu 的含量非常高, 达到了 86%, 而 Mg, Y 和 O 的含量极低, 它已与基体的其它部分分离开来, 大块周围的成分与面扫描的接近。表 1 列出了图中不同区域的成分含量。不难看出, 对于不同的区域, 腐蚀越严重, Cu 含量越高, 而 Mg, O 和 Y 的含量越低。

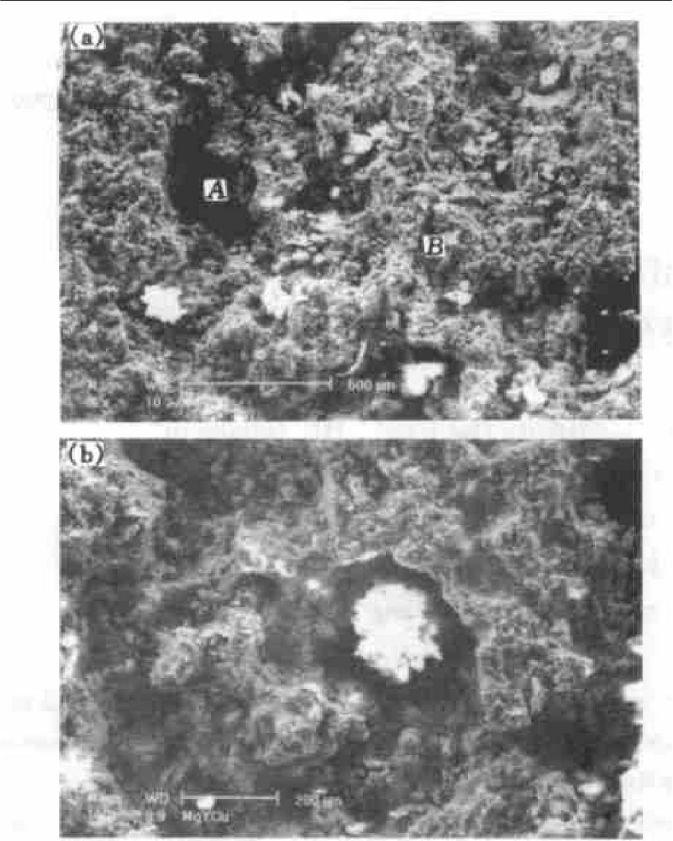


图 7 非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的腐蚀形貌

Fig. 7 Microstructures of $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ amorphous alloy after 24 h immersion in 3.5% NaCl solution

表 1 图 7 中不同区域中各种元素含量
Table 1 Element content of different areas in Fig. 7 (mass fraction, %)

Area	Mg	Y	Cu	O
Surface average	41	10	16	3
Marked A in Fig. 7(a)	22	2	68	8
Marked B in Fig. 7(a)	50	8	14	28
White block in Fig. 7(b)	10	1	86	3
Ambient in white block	42	15	25	17

2.7 腐蚀机理探讨

镁元素是一种活性很高的金属, 其标准电位很负, 在通常条件下, 镁在水中会发生腐蚀反应而在表面形成 $Mg(OH)_2$ 或 MgO 。非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 含有浓度较高的金属元素铜, 其标准电位很正, 这样在微观上就形成了无数的电偶电池, 进一步为镁的腐蚀创造了条件。EDAX 分析表明, 非晶合金 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 腐蚀形成的腐蚀产物可能是 MgO , 而这种腐蚀产物在 Cl^- 离子的作用下不具备很好的保护性, 致使 Mg 合金在 NaCl 溶液中的腐蚀电流密度仍然很大。合金元素 Y 的行为类似于 Mg, 在腐蚀过程中也发生了较为严重的溶解, 形成 $Y(OH)_3$ 或 Y_2O_3 。从前面的电化学测试结果可知, 晶态的 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 合金在 NaCl 溶液中具有较好的耐蚀性, 这对改善该合金提供了一定的参考价值。细化晶粒可以提高材料的力学性能及耐蚀性, 非晶合金晶化后加以适当的热处理, 改变组织结构对提高耐蚀性具有积极意义。

3 结论

- 1) $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 在 3.5% NaCl 溶液中为活性溶解, 发生了不均匀腐蚀, 随着浸泡时间延长, 耐蚀性下降, 晶化后耐蚀性有所提高。
- 2) 造成不均匀腐蚀的原因是非晶合金中各种合金元素的电化学电位不同引起的微电偶腐蚀作用, 加速了电位较负的 Mg 的腐蚀。
- 3) 在 NaCl 溶液中形成的腐蚀氧化产物对非晶合金不具有保护作用。

[REFERENCES]

[1] 何圣静, 高莉茹. 非晶态材料及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.
HE Sheng-jing, GAO Li-ru. Amorphous Material And Its Application [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1987.

[2] Janik-Czachor M. Stability of the passive state of Ni-Zr glass alloys [J]. Corrosion, 1993, 49(9): 763- 768.

[3] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. Material Science and Technology, 1994, 10(1): 1- 16.

[4] 张 耀, 孙俊才, 季世军, 等. Mg-Ni 非晶合金形成熵随 Ni 含量的变化及其对自放电的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 882- 886.
ZHANG Yao, SUN Jurr-cai, JI Shi-jun, et al. Variation

- of hydrogen absorption enthalpy of Mg-Ni amorphous alloys with Ni content and its effect on self discharge [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10 (6): 882– 886.
- [5] Miller P L, Shaw B A, Wendt R G, et al. Assessing the corrosion resistance of nonequilibrium magnesium-yttrium alloys [J]. Corrosion, 1995, 51(12): 922– 931.
- [6] Inoue A, Masumoto T. Mg-based amorphous alloys [J]. Material Science and Engineering, 1993, A173(1): 1– 8.
- [7] 张 耀, 李寿权, 应 窈, 等. 球磨表面包覆对镁基贮氢合金电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 582– 586.
- ZHANG Yao, LI Shou-quan, YING Tiao. Effect of surface coating by ball milling on cycle stability of Mg-based hydrogen storage electrodes [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 582– 586.
- [8] Linderoth S, Pryds N H, Ohnuma M, et al. On the stability and crystallization of bulk amorphous Mg-Cu-Y alloys [J]. Material Science and Engineering, 2001, A304 – 306: 656– 659.
- [9] 曹楚南. 混合电位下的法拉第导纳[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(2): 91– 100.
- CAO Chu-nan. On the faradic admittance at mixed potential [J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1993, 13(2): 91– 100.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 105.
- CAO Chu-nan. Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press 1994, 105.
- [11] Pourbaix M. Lectures On Electrochemical Corrosion [M]. Plenum Press, 1973. 29– 183.
- [12] Gebert A, Wolff U, John A, et al. Stability of bulk glass-forming $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ alloy in aqueous electrolytes [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A299, 125– 135.

Corrosion behavior of $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ amorphous alloy in 3.5% NaCl solution

WANG Cheng¹, ZHANG Qing-sheng², JIANG Feng¹, ZHANG Ha-feng², HU Zhuang-qi²

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Shenyang National Laboratory for Materials Science,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

[Abstract] Corrosion behaviors of amorphous alloy $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ and its corresponding crystalline multiphase alloy in 3.5% NaCl solution were studied by electrochemical methods and scanning electronic microscopy technology (SEM). Potentiodynamic experiments show that active dissolution takes place in $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ amorphous alloy in NaCl solution, and the corrosion is controlled by both anodic and cathodic reactions. The corrosion resistance decreases with the elongation of immersion time. EIS experiments show that the time constants decrease from three to two when the amorphous alloy is immersed more than 6 h. SEM experiment shows that very non-even corrosion takes place in the amorphous alloy when immersed for 24 h in NaCl solution. The content of elements of the alloy surface changes greatly. The content of Mg decreases, while a new element of oxygen is found on the surface and its content varies greatly in different areas. The corrosion resistance of crystalline multiphase alloy is slightly increased. The corrosion mechanism of this alloy in 3.5% NaCl solution is also discussed.

[Key words] $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ amorphous alloy; electrochemistry; EIS; corrosion behavior

(编辑 彭超群)