

# 不同环境对 AZ61 镁合金大气腐蚀的影响

龚 沛<sup>1</sup>, 曹学军<sup>2</sup>, 宁韶奇<sup>1</sup>, 朱丽萍<sup>2</sup>

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

**摘 要:** AZ61 镁合金大气腐蚀的评估不但能为材料设计提供依据, 还能为实验室大气模拟腐蚀实验提供对比参数。利用 XRD、SEM、EDS 和 XPS 研究 AZ61 镁合金板材在万宁、西双版纳和江津三地挂片(2 个月)的腐蚀速度、表面腐蚀形貌及产物构成, 结果表明, AZ61 镁合金板材在 3 种气候环境下的腐蚀速度排序为: 万宁 > 江津 > 西双版纳, 且近海大气(万宁)的腐蚀速度成倍增加, 年腐蚀率达到  $17 \mu\text{m/a}$ ; AZ61 合金在万宁的近海大气环境中形成的表面腐蚀层较厚且疏松, 表面龟裂明显, 表面腐蚀产物中有来自于含盐大气结晶的氯离子存在; AZ61 合金在西双版纳大气中形成的腐蚀产物层较薄; AZ61 合金在江津工业大气中的腐蚀产物层的厚度介于西双版纳和万宁之间; 表面腐蚀层综合分析表明, 万宁挂片中有水合碱式碳酸镁存在。

**关键词:** AZ61 镁合金; 大气腐蚀; 环境; 评估

**中图分类号:** TG172.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2015)05-0123-06

## Influence of Different Environments on Atmospheric Corrosion of AZ61 Magnesium Alloy

GONG Pei<sup>1</sup>, CAO Xue-jun<sup>2</sup>, NING Shao-qi<sup>1</sup>, ZHU Li-ping<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhehot 010051; 2. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, Zhejiang)

**Abstract:** The assessment of the atmospheric corrosion of AZ61 magnesium alloy can provide not only the basis for the material design, but also the contrast parameter for the laboratory atmosphere simulation experiment. The corrosion rate, surface corrosion morphology and product composition of AZ61 magnesium alloy sheets (2 months) were studied with XRD, EDS, SEM and XPS in Wanning, Xishuangbanna and Jiangjin. The results show that the corrosion rate ranking of AZ61 magnesium alloy sheet under three climate environments is: Wanning > Jiangjin > Xishuangbanna, the corrosion rate of AZ61 magnesium alloy sheet in Wanning sample increases exponentially, and the corrosion rate reaches  $17 \mu\text{m/a}$ . The surface corrosion layer of AZ61 alloy formed in Wanning with obvious surface cracking is thick and loose, and the emergence of chloride ions is caused by the crystallization of salt atmosphere on the surface of Wanning sample. The corrosion product layer of AZ61 alloy form in Xishuangbanna atmosphere is thin. The thickness of the corrosion product layer of AZ61 alloy in the industry atmosphere of Jiangjin is between Wanning and Xishuangbanna. Hydrated basic magnesium carbonate is found in the corrosion layer of Wanning sample through comprehensive analysis.

**Keywords:** AZ61 magnesium alloy; atmospheric corrosion; environment; assessment

收稿日期: 2015-05-20; 修回日期: 2015-09-07

通讯作者: 龚沛(1965-), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 金属功能材料、金属腐蚀与防护; Tel: (0471) 6575 752; E-mail: gongpei@imut.edu.cn

网络出版日期: 2015-09-09 15:31; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1531.034.html>

引文格式: 龚沛, 曹学军, 宁韶奇, 等. 不同环境对 AZ61 镁合金大气腐蚀的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 123-128. Gong P, Cao X J, Ning S Q, et al. Influence of different environments on atmospheric corrosion of AZ61 magnesium alloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 123-128.

## 0 引言

镁合金具有较高的比刚度、比强度、电磁屏蔽性、导热性和优良的切削加工性能,镁合金作为一种低密度结构材料用于自动控制行业及对器件重量较为关注的服役环境,近年来主要在汽车、航空航天和电子通讯等领域都有着广泛的应用。由于镁合金容易在其服役环境中发生严重的腐蚀,因此评估镁合金在不同典型大气环境下的腐蚀速度、研究镁合金大气腐蚀产物膜的形态及构成很有必要。近年来,国内镁合金的研究涉及应用的方方面面,但系统研究 AZ61 镁合金在不同典型大气环境下的腐蚀研究工作未见报道<sup>[1-2]</sup>。AZ61 镁合金不同典型大气环境下的腐蚀挂片测试研究不但可以为 AZ61 的应用提供基础数据支持,还可以为实验室的模拟大气腐蚀试验提供基本的试验参数<sup>[3]</sup>。

根据综合理论模型<sup>[4]</sup>,AZ61 镁合金的膜层在酸性条件下的析氢反应与膜破露处镁合金的阳极溶解反应构成原电池,导致合金的局部腐蚀。尽管镁合金的大气腐蚀机理相同,但不同镁合金及不同的大气环境仍可导致镁合金大气腐蚀动力学上的差异,具体表现在膜层厚度、腐蚀产物及其疏松程度等方面,Makar G L<sup>[5]</sup>的研究显示,与纯镁相比,变形镁合金 AZ61 在大气中的腐蚀行为更加均匀,此外 Li Y G<sup>[6]</sup>、Sebastián S<sup>[7]</sup>和 Liao J S<sup>[8]</sup>的研究显示,不同的镁合金

(AM60, AZ31, AZ31B)在不同的大气环境中腐蚀行为有所不同。

镁合金大气腐蚀的基本研究方法就是在不同的测试环境中挂片,测量腐蚀失重率和腐蚀深度、分析的表面腐蚀产物以及观察腐蚀层的形态(定性的薄厚、均匀度及疏松度)。其中最有价值的基础数据是腐蚀失重率和腐蚀深度。相同的镁合金材料在不同的大气环境所取得的腐蚀速度差别巨大,即使在同种类型的大气环境,比如都是近海气候,在不同地区的挂片由于温度与大气污染物的不同,其腐蚀速度也会明显不同,而不同测试地点得到的腐蚀速度是镁合金在该环境下腐蚀设计的重要基础数据。文中研究了 ZA61 镁合金板材在热带季风海洋大气(海南万宁)、热带雨林大气(云南西双版纳)和北半球亚热带季风区工业酸雨大气(重庆江津)中无电偶腐蚀干扰下的腐蚀速度、表面腐蚀形貌及产物构成,并结合腐蚀膜层的 XRD 及 XPS 对 ZA61 在 3 种环境下的大气腐蚀产物进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 基材及其前处理

基材为 AZ61 板材,尺寸为 100 mm×60 mm×5 mm,变形镁合金 AZ61 板材的成分见表 1。经打磨、除油、风干、打号、称量后,分别置于海南万宁、云南西双版纳和重庆江津。

表 1 镁合金 AZ61 板材成分

Table 1 Nominal composition of the AZ61 Mg alloy

(w/%)

Element	Al	Mn	Zn	Cu	Si	Ni	Fe	Impurity	Mg
Content	5.8-7.2	≥0.15	0.4-1.5	≤0.05	≤0.30	≤0.005	≤0.005	≤0.30	Bal.

### 1.2 大气腐蚀环境

海南万宁、云南西双版纳和重庆江津三地大气环境分别属于热带季风海洋大气、热带雨林大气和北半球亚热带季风区工业酸雨大气,三地试验期间大气中 SO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和可吸入颗粒物等污染物浓度平均值见表 2。三地的气象资料显示雨水 pH 值均呈酸性,尤以江津和万宁为甚。此外,气象资料还显示,三地雨水中还有不同程度的 Cl<sup>-</sup>。值得注意的是,西双版纳的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、HCl 和 H<sub>2</sub>S 4 种大气污染物在上年冬季 12 月~次年 1 月的平均值高于江津,远高于万宁。

### 1.3 试验方法

为防止电偶腐蚀干扰,AZ61 板材用陶瓷固定,与地面呈 45°且离地高 0.8 m,平行试样为 3 片,挂片时间为 2 个月。然后进行失重测量、腐蚀产物分析及腐蚀形貌观察。

腐蚀层显微组织形貌采用扫描电镜二次电子像观察;腐蚀层的化学成分组成采用扫描电镜能谱面分析的方法获得表面元素的平均含量;结合 AZ61 表面腐蚀产物的常规组成,通过 X 射线衍射分析以及 X 射线光电子能谱分析,可以推测腐蚀产物层的相组成。X 射线光电能谱测试结

果用 CasaXPS2314 拟合分析虽然是主观的行为, 但利用面分析方法获得的表面元素的平均含量

和常规化合物组成知识综合分析仍可以得出客观的分析结果。

表 2 三地 2 个月大气污染物浓度平均值

Table 2 Average concentration of the atmospheric pollutants for two months in three places

Place	Concentration of instantaneous method/ ( $10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )		Concentration of continuous method/ ( $10^{-4} \text{ mg} \cdot 100\text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )					Concentration of rainwater analysis/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )			Concentration of natural dust fall/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 30\text{d}^{-1}$ )	
	SO <sub>2</sub>	HCl	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Sea salt particles	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Water solubility	Non water soluble
Wanning	2	650	161	99	116.8	117	180.9	4.83	5967	609.7	3.279.2	1.840.9
Xishuangbanna	264.2	641.9	762	490		388	41	6.40	64.976	3.826.7		
Jiangjin	256.5	158	380	212	938.3	874		4.77	14.617	2.950	1.715.6	27.502

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同大气环境下 AZ61 腐蚀速率

AZ61 在不同大气环境下的腐蚀速率排序与

常识性判断一致, 即: 近海大气 > 工业大气 > 热带雨林, 但表 3 所测得的腐蚀速度明显大于 Martin<sup>[3]</sup> 在类似环境下测得的 AZ91D 的腐蚀速度。显然, 腐蚀速度增大的原因与材料和环境都有关系。

表 3 AZ61 镁合金在三地的腐蚀速率(2 个月)

Table 3 Corrosion rate of the AZ61 magnesium alloy in three test places (2 months)

Place	Unit area weight loss/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Corrosion rate/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Corrosion depth/ $\mu\text{m}$	Annual corrosion depth/ ( $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ )
Wanning	5.114	2.557	2.841	17.046
	5.316	2.658	2.954	17.722
	4.940	2.470	2.745	16.468
	2.612	1.306	1.451	8.707
Jiangjin	2.504	1.252	1.391	8.347
	2.512	1.256	1.396	8.377
	1.958	0.979	1.088	6.525
Xishuangbanna	2.140	1.070	1.189	7.134
	1.958	0.979	1.088	6.530

### 2.2 AZ61 表面腐蚀形貌及能谱分析

图 1 是 AZ61 在不同大气环境下腐蚀层的二次电子像。图 1(a) 为 AZ61 合金在万宁近海大气中腐蚀产物层的形貌及扫描电镜能谱的面分析选区, 结果显示, 在万宁的近海大气环境中形成的表面腐蚀层较厚且疏松, 龟裂明显, 表面腐蚀产物中有来自于含盐大气结晶的氯离子, 腐蚀产物裂缝在含氯潮湿环境下会造成缝隙腐蚀, 其

“大阴极、小阳极”效应将加剧 AZ61 合金的局部腐蚀。从能谱分析结果(表 4) 及文献报道<sup>[7]</sup> 推测, 合金表面主要为 MgCO<sub>3</sub> 及少量大气自然尘降物。图 1(b) 为 AZ61 合金在西双版纳大气中表面腐蚀产物层的形貌及扫描电镜能谱面分析选区, 扫描电镜照片显示, 试样表面腐蚀层较薄; 表面腐蚀层的能谱面分析结果显示基体元素 Mg 占据了 50%, 腐蚀产物为致密的 MgCO<sub>3</sub> 和少量

大气自然尘降物。出现 50% 的 Mg 说明腐蚀层足够薄,以至于基体镁也参与了衍射。图片中的小坑是试样本身的空洞。图 1(c) 为 AZ61 合金在江津大气中表面腐蚀产物层的形貌及扫描电镜能谱面分析选区, AZ61 合金在江津大气中腐蚀产物层的厚度介于西双版纳和万宁之间,且同

一试样,不同部位腐蚀层厚度存在差异;江津挂片的腐蚀层的致密度比万宁挂片的腐蚀层的致密度高,表面层元素分析显示, Mg 原子百分数在 20%~32% 之间,氧含量在 55%~62% 之间。重庆江津是工业区,大气中的粉尘和雨中的杂质沉积在试样表面,和腐蚀产物一起覆盖了基体。

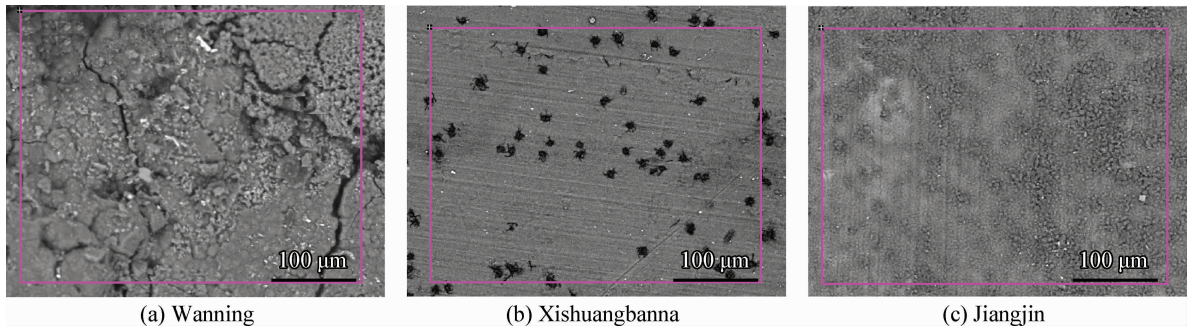


图 1 AZ61 镁合金在三地大气中腐蚀产物层形貌及扫描电镜能谱的面分析选区

Fig. 1 Morphologies of the AZ61 magnesium alloy corrosion product layer in three places and selected area for EDS analysis

表 4 是图 1 扫描电镜能谱面分析选区的分析结果,为了反映表面元素平均成分,采用“全视场”面分析的方法,即面分析时把整个视场全部框选,进行能谱分析,选区的最大化可以最大限度的降低扫描电镜能谱分析的误差。

表 4 所示含量均为原子数分数( $a/\%$ , 以下同);三地挂片的腐蚀层中的 C 元素、O 元素和 Mg 元素原子数分数显示,表面形成了  $MgCO_3$ 。不同地区表面元素种类有所差异,海南万宁的样

品由于试验场靠近海边,使得海水中的  $Cl^-$  和  $Na^+$  等离子通过降雨等方式随尘粒沉降于样品表面,在反复的干湿交替中形成结晶,由于大气中含 S 比较少,没有形成硫酸盐。万宁是海洋气候,表面沉积盐阳离子(如  $K^+$  和  $Na^+$  等)高于江津和西双版纳试样;西双版纳挂片处于热带雨林气候,工业污染物沉积较少,导致样品表面腐蚀层致密光滑,能谱分析显示镁含量较高,没有探测到 C 和 O 以外的其他元素。

表 4 AZ61 在不同大气环境下腐蚀层的能谱分析(面分析)

Table 4 EDS analysis of corrosion surface of AZ61 in different atmospheric environment (surface analysis)

Place	C	O	Mg	Al	S	Si	K	Na	Cl	Zn	Ca	Fe
Wanning	19.39	67.71	12.75	0.64	0.07	0.61	0.08	0.67	0.25	0.16	0.41	0.17
Xishuangbanna	10.93	22.36	62.58	3.64						0.38		
Jiangjin	12.41	58.74	26.13	0.92	1.41	0.13	0.08	0.43	0.19			

### 2.3 不同大气环境下 AZ61 挂片腐蚀层 XRD 图谱

图 2 是 AZ61 镁合金板材挂片在不同的大气环境下腐蚀层的 XRD 图谱。为了便于比较,图 2 给出了基材 AZ61 镁合金粉末的 XRD 图谱。与 AZ61 镁合金粉末的 XRD 图谱相比,3 个地区 AZ61 镁合金挂片腐蚀层的 XRD 的(002)衍射峰

增高,物相组成主要为镁合金基体密排六方相,(002)衍射峰增高的原因是板材加工导致的织构。除万宁挂片外,其它试样由于腐蚀层较薄,在 XRD 图谱中没有测得腐蚀产物层的弱衍射峰。结合腐蚀层表面碳和氧含量很高的事实,根据郑润芬<sup>[9]</sup>的研究并对比镁的标准 XRD 图谱,图 2 中万宁挂片在衍射角  $15^\circ$  处的衍射峰是水合

碱式碳酸镁的(111)衍射峰,水合碱式碳酸镁分子式为:  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot (H_2O)_4$  (ICDD 卡片号为 70-1177)。

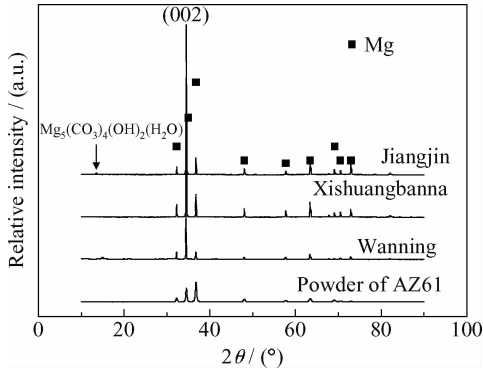
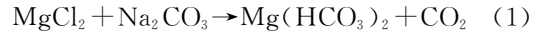


图 2 AZ61 在不同大气环境下挂片 2 个月腐蚀层及基材粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the corrosion layer exposed for 2 months and powder of AZ61 alloys in different locations

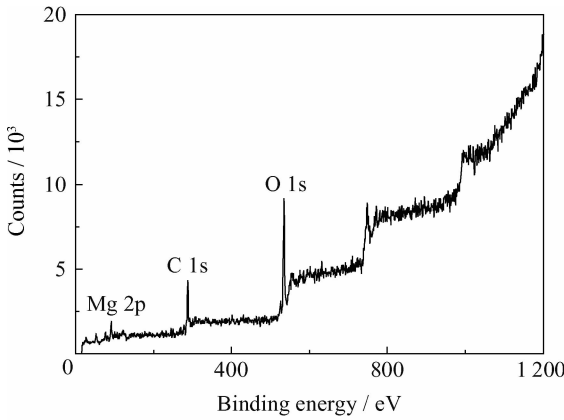
祁敏佳<sup>[10-13]</sup>等人的试验研究显示,有氯化镁参与的条件,可以在 60℃ 下发生如下反应:



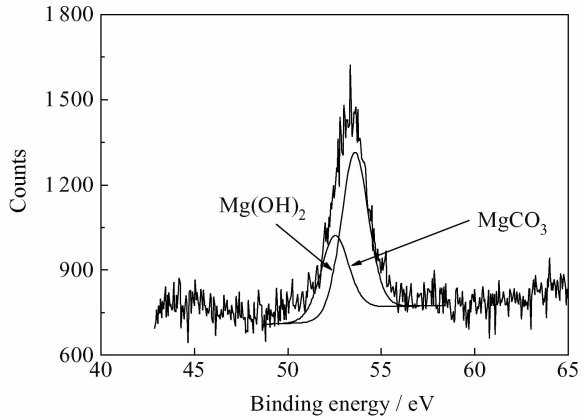
上述产物干燥后得到正碳酸镁 ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ),正碳酸镁较不稳定,在热带海边阳光曝晒下容易转化成水合碱式碳酸镁。

### 2.4 不同大气环境下 AZ61 挂片腐蚀层元素分析

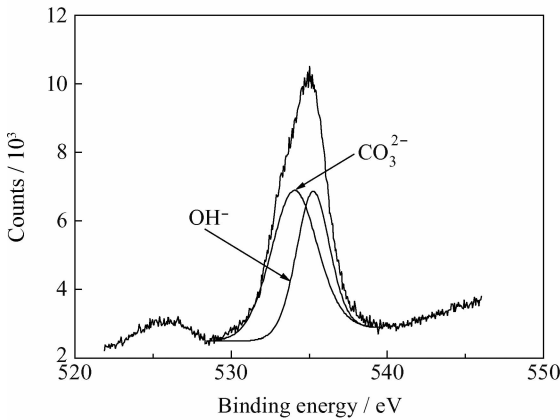
为了进一步分析腐蚀层的腐蚀产物,对不同大气环境下 AZ61 挂片腐蚀层进行了 X 射线光电能谱(XPS)分析。腐蚀层较厚的挂片未能检测到 Mg 2p 峰,原因是 XPS 分析深度很浅,表面沉降层起到阻挡的作用。为了分析腐蚀产物,排除表面沉降层的影响,先在 XPS 中对样品腐蚀层表面进行刻蚀。图 3(a)是挂片于江津的 AZ61 样品刻蚀后的 XPS 广谱,图 3(b)~(d)分别是挂片于江津 AZ61 样品的 Mg(2p)、O(1s)和 C(1s)的 XPS 分峰。结果显示,腐蚀层的 Mg、O 和 C 含量较高,H 原子由于散射因子很小而没有显现,由于基体中的 Al 含量低,Al 2p 峰很弱;表面 Cl 含量较少,所以 Cl(2p)峰值也较弱。



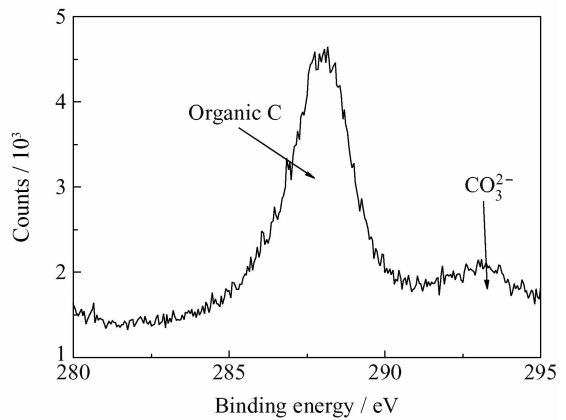
(a) XPS



(b) Mg 2p



(c) O 1s



(d) C 1s

图 3 江津挂片 AZ61 样品(2 个月)刻蚀后的 XPS 拟合图谱

Fig. 3 XPS spectrum of the corrosion products formed on the AZ61 alloy exposed for 2 months (Jiangjin)

AZ61 挂片腐蚀层 EDS 分析(表 4)显示, 江津 AZ61 挂片腐蚀层的表面由 C、O、Mg、Al、Cl 等元素组成, 进一步研究腐蚀层中各种元素百分数, 扣除 Mg 元素由于基体衍射引起的含量升高, C、O 和 Mg 元素在能谱分析中的比例为 12 : 59 : 15, 与  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot (H_2O)_4$  中的相应原子比接近, 将 XPS 测得的 Mg(2p)、Cl(2p)、O(1s) 和 C(1s) 峰用 Casa XPS 软件拟合, XPS 特征峰可分峰为  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot (H_2O)_4$  的基团或离子的峰<sup>[9]</sup>, 上述的推测被 XRD 衍射结果证实, 在腐蚀层较厚的万宁挂片表面的 XRD 图谱中,  $2\theta \approx 15^\circ$  处的衍射峰是水合碱式碳酸镁的 (111) 衍射峰。

### 3 结 论

(1) AZ61 在不同大气环境下的腐蚀速度排序为: 近海大气(万宁) > 工业大气(江津) > 热带雨林(西双版纳), 但 AZ61 板材在近海大气(万宁)的腐蚀速度成倍增加, 最大年腐蚀率达到  $17 \mu\text{m/a}$ 。

(2) AZ61 合金在万宁的近海大气环境中形成的表面腐蚀层较厚且疏松, 表面龟裂明显, EDS 分析表明腐蚀层中含有氯离子; 且挂片的腐蚀层有水合碱式碳酸镁  $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot (H_2O)_4]$  存在。AZ61 镁合金在西双版纳大气中形成的腐蚀产物层较薄; AZ61 合金在江津工业大气中的腐蚀产物层的厚度介于西双版纳和万宁之间。

### 参考文献

- [1] Dhanapal A, Rajendra S B, Balasubramaniann V. Influence of pH value, chloride ion concentration and immersion time on corrosion rate of friction stir welded AZ61A magnesium alloy weldments [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 523(15): 49-60.
- [2] Samaniego A, Llorente I, Feliu S. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61 [J]. *Corrosion Science*, 2013, 68(1): 66-71.
- [3] Jonsson M, Persson D, Leygraf C. Atmospheric corrosion of field-exposed magnesium alloy AZ91D [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(5): 1406-13.
- [4] 宋光玲. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] Song G L. Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).
- [6] Makar G L, Kruger J, Joshi A. The effect of alloying elements on the corrosion resistance of rapidly solidified magnesium alloys [C]. TMS, *Advances in Magnesium Alloys and Composites*, International Magnesium Association and the Non-Ferrous Metals Committee. Phoenix, Arizona, 1998, 26: 105-121.
- [7] Li Y G, Wei Y H, Hou L F, et al. Atmospheric corrosion of AM60 Mg alloys in an industrial city environment [J]. *Corrosion Science*, 2013, 69(4): 67-76.
- [8] Feliu S. A study on the relationships between corrosion properties and chemistry of thermally oxidised surface films formed on polished commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 [J]. *Applied Surface Science*, 2014 (295): 219-230.
- [9] Liao J S, Hotta M, Motoda S, et al. Atmospheric corrosion of two field-exposed AZ31B magnesium alloys with different grain size [J]. *Corrosion Science*, 2013(71): 53-61.
- [10] 郑润芬. 纯镁及镁合金大气腐蚀和化学氧化工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [11] Zheng R F. Research on the atmospheric corrosion and chemical oxidation process of pure magnesium and magnesium alloys [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007 (in Chinese).
- [12] 祁敏佳. 微波强化水合碱式碳酸镁反应结晶过程研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [13] Qi M J. Study on microwave enhanced reaction crystallization of hydrated basic magnesium carbonate process [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [14] 周相廷, 刘丽艳. 碱式碳酸镁前驱状态的研究 [J]. *化学试剂*, 1999, 21(3): 135-137.
- [15] Zhou X T, Liu L Y. Study on the precursor state of basic magnesium carbonate [J]. *Chemical Reagent*, 1999, 21(3): 135-137 (in Chinese).
- [16] Zhang Z P, Zheng Y J, Zhang J, et al. Synthesis and shape evolution of monodisperse basic magnesium carbonate microspheres [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(2): 337-342.
- [17] Wang Y, Li Z B, George P D. Controlled precipitation of nesquehonite ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ) by the reaction of  $MgCl_2$  with  $(NH_4)_2CO_3$  [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(6): 1220-7.