

铸态和挤压态 AZ31 镁合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀性能比较

李捷帆¹, 马莹¹, 惠增哲², 徐春杰¹, 张忠明^{1,2}

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西安工业大学 材料与化工学院, 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710032)

摘要: **目的** 研究铸态和挤压态 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀性能。**方法** 采用光学显微镜和 X 射线衍射分析了铸态 AZ31 镁合金挤压前后的显微组织。利用静态浸泡失重实验和电化学实验研究了铸态和挤压态 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀性能。**结果** 热挤压可有效细化 AZ31 合金的晶粒, 铸态试样的平均晶粒大小约为 111 μm , 挤压态试样的平均晶粒大小约为 9 μm 。AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀初期, 合金表面没有发生钝化。挤压后合金的自腐蚀电位从铸态的 -1.55 V 提高到 -1.52 V。浸泡 72 h 后, 铸态试样的腐蚀速率为 4.293 mm/a, 挤压态试样的腐蚀速率为 2.957 mm/a。**结论** 挤压提高了 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀性能。

关键词: 镁合金; 腐蚀; NaCl 溶液; 极化曲线

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2016.02.006

中图分类号: TG113.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2016)02-0026-04

Comparison of Corrosion Performance of AS-cast and Extruded AZ31 Alloy in 3.5% Sodium Chloride Water Solution

LI Jie-fan¹, MA Ying¹, HUI Zeng-zhe², XU Chun-jie¹, ZHANG Zhong-ming^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an, 710032, China)

ABSTRACT: The aim of this study was to investigate the corrosion performance of AZ31 alloy in 3.5% sodium chloride water solution. Optical microscopy and X-ray diffraction analysis were performed to examine microstructure of AZ31 alloys before and after hot extrusion. The corrosion behavior of the alloys prepared by as-casting and extrusion were investigated in 3.5% NaCl aqueous solution by immersion and electrochemical tests. The results indicated that the hot extrusion can obviously reduce the grain size of AZ31 alloy. The average grain size of the as-cast alloy was about 111 μm , and the average size of the hot extruded alloy was about 9 μm . There was no surface passivation at the initial stage during immersion corrosion of the AZ31 alloy in 3.5% sodium chloride water solution. The corrosion potential of the AZ31 alloy at as-cast state was -1.55 V, and increased to -1.52 V at extruded state. When the AZ31 was immersed for 72 h, the average corrosion rates of as-cast and extruded alloys were 4.293 mm/a and 2.957 mm/a, respectively. Hot extrusion can improve the corrosion resistance of AZ31 alloy in 3.5% NaCl solution.

KEY WORDS: magnesium alloy; corrosion; NaCl solution; polarization curve

镁合金以其低密度和良好的切削加工性能、尺寸稳定性、阻尼性以及电磁屏蔽能力强等一系列优点,

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 陕西省科技计划(2010K10-08); 陕西省教育厅科学研究计划(2013JK0906); 陕西省光电功能材料与器件重点实验室项目(ZSKJ201302)

作者简介: 李捷帆(1992—), 男, 湖南郴州人, 硕士生, 主要研究方向为金属材料成形。

通讯作者: 张忠明(1967—), 男, 博士, 西安理工大学教授, 主要从事金属材料成形及质量控制的研究。

广泛用于航空航天、汽车工业、电子产品、医疗和运动器械等领域^[1-2]。然而,由于镁的密排六方结构,镁及镁合金在室温下的塑性较差,塑性加工温度在中高温区域^[3]。通常对镁合金采用挤压等塑性变形技术细化晶粒,以有效改变镁合金的性能^[4-6]。

Mg 合金的电极电位较负,有较高的化学活性,在潮湿空气、含硫气氛和海洋中均会遭受严重的电化学腐蚀,并且易发生全面腐蚀、点蚀等,这严重制约了镁合金的广泛应用与产业化^[7]。

人们对镁合金在各种腐蚀介质中的腐蚀行为进行了研究^[8]。黄晓梅等人采用电化学方法研究了纯 Mg 和 Mg-Li 合金在中性 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为^[7],结果表明在腐蚀初期,纯 Mg 的电化学反应电阻大于 Mg-Li 合金;经过 24 h 腐蚀后,纯 Mg 的腐蚀速率大于 Mg-Li 合金。张新等人^[9]在 3.5% 的 NaCl 水溶液中,利用电化学测试研究了 Mg-Y 镁合金的腐蚀性能,随着 Y 含量的增加,Mg-Y 合金的腐蚀电位和腐蚀速率增大。梁成浩等人研究了 AZ31 镁合金和工业纯镁大气下的腐蚀行为,研究发现镁合金的耐蚀性能比工业纯镁好^[10]。李凌杰等人研究了在 NaCl 介质中的 AZ31 镁合金的动态电化学腐蚀行为^[11]。文中研究铸态和挤压态的 AZ31 镁合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀性能,以为 AZ31 镁合金的应用提供一定的参考。

1 实验

1.1 材料制备

使用惰性气体保护电阻炉熔炼 AZ31 镁合金(名义成分为:Al 3%,Zn 1%,Mn 0.3%,其余为 Mg),得到尺寸为 $\Phi 49.5 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$ 的铸锭。以石墨覆盖合金铸锭,在 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行 12 h 的均匀化处理后空冷。随后对铸锭进行正挤压,得到直径为 16.5 mm 的挤压棒(挤压温度为 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,挤压速度为 25 mm/min ,挤压力为 25.65 kN),并在 $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行 4 h 的退火处理。

1.2 组织分析与性能测试

利用光学显微镜对铸态和挤压并退火后的试样进行显微组织观察。利用 X 射线衍射仪对合金的相组成进行分析。通过室温下静态浸泡实验和电化学实验,测试合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 72 h 后的耐蚀性能。

静态浸泡实验的试样尺寸为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。在试样的边缘钻一个直径为 2 mm 的小孔,以便于悬

挂在溶液中进行实验。对浸泡前后的试样进行清洗、干燥、称重等处理,随后用失重法测定腐蚀速率,计算方法由式(1)给出。

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (m_0 - m_1)}{S t \rho} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率(mm/a); m_0 为浸泡前的试样质量(g); m_1 为浸泡后的试样质量(g); S 为试样的总面积(cm^2); t 为浸泡时间(h); ρ 为材料的密度(kg/m^3)。

采用 CS310 电化学工作站测试浸泡腐蚀时试样的动态极化曲线。铸态和挤压态试样的尺寸分别为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 和 $\Phi 16.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,经封样处理后,试样有效工作面积分别为 1.77 cm^2 和 2.14 cm^2 。采用三电极体系进行动电位扫描测试极化曲线,试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极。试样在 NaCl 溶液中浸泡 10 min 后进行动电位扫描,扫描范围为 $-0.1 \sim 0.1 \text{ V}$,扫描速度为 0.5 mV/s 。

2 结果与讨论

图 1 为 AZ31 镁合金的光学显微组织。可以看到,铸态 AZ31 镁合金组织由粗大的等轴树枝晶组成(见图 1a)。经过挤压并退火之后,晶粒明显变得细小,组织趋于均匀,基本上为等轴晶粒(见图 1b),说明在挤压过程中发生了动态再结晶,这主要是因为镁合金层错能低^[12]。在图 1c 的挤压纵截面中还可以观察挤压后留下的变形流线。通过截线法计算,得到铸态晶粒的平均大小约为 $111 \text{ } \mu\text{m}$,挤压态晶粒的平均大小约为 $9 \text{ } \mu\text{m}$ 。

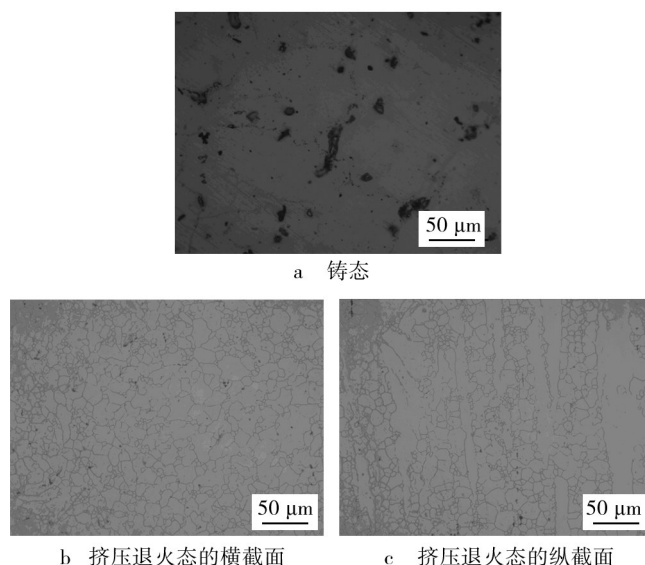


图 1 AZ31 镁合金的光学显微组织

Fig.1 OM microstructures of AZ31 alloys

图2是挤压态和铸态AZ31合金的XRD谱图。铸态和挤压态合金的相组成均为 α -Mg和 $Mg_{17}Al_{12}$,这表明挤压和退火处理并不影响合金的相组成。

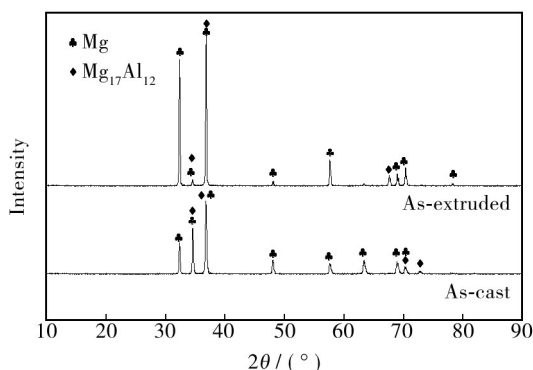


图2 AZ31合金的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of the AZ31 alloy

对比挤压前后合金的衍射峰强度可知,挤压态试样的峰强较之铸态试样有一定的改变,这是因为在挤压过程中发生了动态再结晶,改变了晶体取向。

图3是铸态和挤压态AZ31合金试样在3.5% NaCl溶液中浸泡腐蚀72 h,并对表面腐蚀产物进行清除后的宏观形貌。可以看到不同状态试样的腐蚀程度不同,铸态试样的腐蚀程度大于挤压态试样;二者的腐蚀形貌也不一样,铸态试样表面趋于大面积均匀腐蚀,而挤压态试样表面出现了明显的点蚀现象。利用式(1),通过失重法测试得出铸态试样的腐蚀速率为4.293 mm/a,挤压态试样的腐蚀速率为2.957 mm/a。这表明,挤压及退火处理可以提高AZ31合金的耐腐蚀性能。

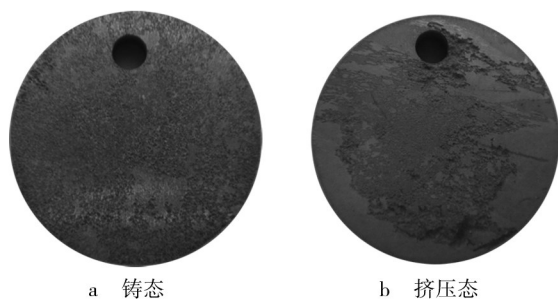


图3 静态浸泡AZ31合金合金试样的宏观腐蚀形貌
Fig.3 Macro-morphologies of surface corrosion of the AZ31 alloys after immersion in 3.5% NaCl

图4是AZ31镁合金试样在3.5%的NaCl溶液中的动态极化曲线。通常认为,阴极极化曲线代表了阴极氢的析出,而阳极极化曲线表示镁的溶解。无论是对于铸态试样还是挤压态试样,极化曲线的阳极曲线部分均比较平滑,表明在试样浸泡10 min时,合金表面没有发生钝化。同时观察到挤压并退火态试样的

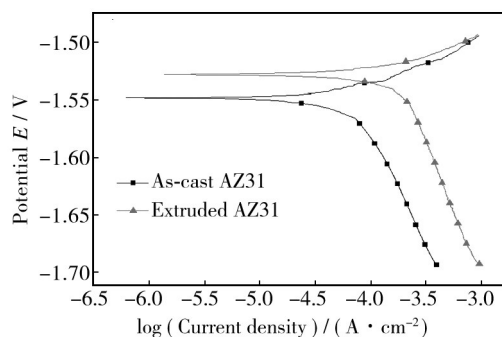


图4 AZ31镁合金在3.5%的NaCl溶液中的极化曲线
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of the AZ31 alloy specimens in 3.5% NaCl solution

自腐蚀电位比铸态的高。使用Tafel拟合的方法对图4进行处理,可以得到铸态试样的自腐蚀电位为-1.55 V,自腐蚀电流密度为0.177 mA/cm²;挤压态试样的自腐蚀电位为-1.52 V,自腐蚀电流密度为0.175 mA/cm²。通常,腐蚀电位越负,电流密度越大,材料的耐蚀性能就越差^[13-15]。动态极化曲线测试结果表明,在腐蚀初期,挤压并退火态试样的耐蚀性要比铸态试样的好。结合浸泡腐蚀实验结果,可以确定热挤压在一定程度上可以改善AZ31合金在整个腐蚀过程中的耐蚀性能。

研究表明^[15-16],镁合金在含有Cl⁻的水溶液中,对合金腐蚀过程起主要作用的是Cl⁻和OH⁻,Cl⁻和OH⁻具有较强的侵蚀性,容易破坏试样表面的保护膜,从而腐蚀试样。AZ31镁合金中只有 α -Mg相和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, $Mg_{17}Al_{12}$ 含量比较少。 $Mg_{17}Al_{12}$ 相作为阴极与 α -Mg相形成电偶腐蚀,加快 α -Mg基体的腐蚀^[17]。一般认为,合金腐蚀程度受合金晶粒大小的影响^[18]。AZ31合金经过挤压后,晶粒得以显著细化。由于晶粒尺寸变小产生了更多晶界,而晶界对腐蚀起到了阻碍作用,从而使合金的腐蚀速率下降。

3 结论

1) 挤压可有效细化AZ31合金的晶粒。铸态试样的平均晶粒大小约为111.1 μ m,挤压态试样的平均晶粒大小约为8.8 μ m。

2) AZ31镁合金在3.5%的NaCl溶液中的腐蚀初期,合金表面没有发生钝化。挤压后合金的自腐蚀电位从铸态的-1.55 V提高到了-1.52 V。

3) 挤压提高了AZ31镁合金在3.5%的NaCl溶液中的腐蚀性能。浸泡72 h后,铸态试样的腐蚀速率为4.293 mm/a,挤压态试样的腐蚀速率为2.957 mm/a。

参考文献:

- [1] 吴宝红,贾俊豪,周丽丹,等. ZK60 镁合金 ECAP 变形组织及力学性能[J]. 热加工工艺, 2013, 42(1): 4—7.
WU Bao-hong, JIA Jun-hao, ZHOU Li-dan, et al. Study on Microstructure and Mechanical Properties of ZK60 Magnesium Alloy Deformed by ECAP[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(1): 4—7.
- [2] 刘庆. 镁合金塑性变形机理研究进展[J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1458—1472.
LIU Qing. Research Progress on Plastic Deformation Mechanism of Mg Alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(11): 1458—1472.
- [3] 张华,胡自化. 高塑性镁合金热挤压工艺的研究与分析[J]. 热加工工艺, 2014, 43(17): 132—134.
ZHANG Hua, HU Zi-hua. Study and Analysis on Hot Extrusion Process of High-plastic Magnesium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(17): 132—134.
- [4] 刘莹,王炳德,王忠堂. 挤压变形对镁合金组织与力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(5): 51—54.
LIU Ying, WANG Bing-de, WANG Zhong-tang. Influence of Extrusion Deformation on Microstructure and Mechanical Properties of Magnesium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(5): 51—54.
- [5] JIN Li, LIN Dong-liang, MAO Da-li, et al. Mechanical Properties and Microstructure of AZ31 Mg Alloy Processed by Two-step Equal Channel Angular Extrusion[J]. Material Letters, 2005, 59(18): 2267—2270.
- [6] 田峰,杨辉. AM50 镁合金孔挤压强化对其疲劳性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 55—58.
TIAN Feng, YANG Hui. Effects of Hole-expansion on Fatigue Property of AM50 Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 55—58.
- [7] 黄晓梅,张春红,张密林. 纯镁和镁锂合金在中性3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报, 2008, 28(3): 71—73.
HUANG Xiao-mei, ZHANG Chun-hong, ZHANG Min-lin. The Corrosion Performance of Pure Magnesium and Mg-Li Alloy in Neutral 3.5% Sodium Chloride Water Solution[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(3): 71—73.
- [8] 刘宸旭,张津,朱阮利,等. 镁合金在盐溶液中的腐蚀产物及应用分析[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 118—122.
LIU Chen-xu, ZHANG Jin, ZHU Ruan-li, et al. Corrosion Products of Magnesium Alloys in NaCl Solution and Application Analysis[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 118—122.
- [9] ZHANG Xin, LI Yong-jun, ZHANG Kui, et al. Corrosion and Electrochemical Behavior of Mg-Y Alloys in 3.5% NaCl Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1226—1236.
- [10] 梁成浩,郑润芬,黄乃宝. AZ31 镁合金及工业纯镁大气腐蚀研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 207—214.
LIANG Cheng-hao, ZHENG Run-fen, HUANG Nai-bao. Atmosphere Corrosion of AZ31 Magnesium Alloys and Commercially Pure Magnesium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 207—214.
- [11] 李凌杰,于生海,雷惊雷,等. NaCl 介质中 AZ31 镁合金的动态电化学腐蚀行为研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(6): 8—11.
LI Ling-jie, YU Sheng-hai, LEI Jing-lei, et al. Study on Time-dependent Electrochemical Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy in NaCl Medium[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2008, 31(6): 8—11.
- [12] 汪洋,张修庆,陈炯,等. 热挤压及时效对 Mg-Zn-Si-Ca 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(8): 163—170.
WANG Yang, ZHANG Xiu-qing, CHEN Ge, et al. Effects of Hot Extrusion and Aging on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Si-Ca Magnesium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(8): 163—170.
- [13] 朱青,朱明,余勇,等. AZ91D 镁合金 Mo-Mn 无铬转化膜的制备与耐蚀性[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 9—14.
ZHU Qing, ZHU Ming, YU Yong, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Mo-Mn Chromium-free Conversion Coating Formed on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 9—14.
- [14] 欧阳春,雷霆,王丽,等. Mg-Zn-Ca 三元镁合金生物材料的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 891—897.
OUYANG Chun, LEI Ting, WANG Li, et al. Corrosion Behaviours of Ternary Mg-Zn-Ca Alloy Biomaterials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 891—897.
- [15] 张忠明,王婷,马莹,等. Mg99.2Ca0.6Mn0.2 合金在 SBF 溶液中腐蚀性能的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(2): 31—35.
ZHANG Zhong-ming, WANG Ting, MA Ying, et al. Corrosion Resistance of Mg99.2Ca0.6Mn0.2 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35(2): 31—35.
- [16] 郭初蕾,郑弃非,赵月红,等. AZ31 镁合金在海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 稀有金属, 2013, 37(1): 21—26.
GUO Chu-lei, ZHENG Qi-fei, ZHAO Yue-hong, et al. Marine Atmospheric Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(1): 21—26.
- [17] ZHANG Zhi-min, XU Hong-yan, WANG Qiang. Corrosion and Mechanical Properties of Hot-extruded AZ31 Magnesium Alloys[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: s140—s144.
- [18] ZHANG Xin, ZHANG Kui, LI Xing-gang, et al. Comparative Study on Corrosion Behavior of As-cast and Extruded Mg5Y7Gd1Nd0.5Zr Alloy in 5% NaCl Aqueous Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1018—1027.