

Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中腐蚀特性研究

高丽丽, 张春红, 黄晓梅, 张密林

(哈尔滨工程大学超轻材料与表面技术重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

[摘要] 为研究 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀特点, 采用静态失重法和电化学方法对合金的腐蚀行为进行测试, 并用 SEM、XRD 分别分析了腐蚀形貌和腐蚀产物。结果表明: 在酸性 NaCl 溶液中, 随着 Cl^- 含量的升高, 合金的平均腐蚀速率增大, 腐蚀电位负移, 体系中 R_{sol} 、 R_i 、 R_f 减小, 腐蚀越严重; pH 值减小时, 合金的腐蚀电流增大, 线性极化电阻减小, 加快了腐蚀的进行。在酸性环境中, Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金腐蚀后形成较大、较深的蚀坑, 腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3 。

[关键词] Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金; 酸性; NaCl 溶液; 腐蚀

[中图分类号] TG146.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0004-04

Study on Corrosion Characteristic of Mg-11Li-3Al-0.5RE Alloy in Acidic Solution of NaCl

GAO Li-li, ZHANG Chun-hong, HUANG Xiao-mei, ZHANG Mi-lin

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

[Abstract] Corrosion behavior of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in acidic solution of NaCl was investigated by means of weight loss and electrochemical means. The corrosion appearance and corroded surface were analyzed by using SEM and XRD. The results showed that the average corrosion velocity of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy increased, nevertheless the pitting corrosion potential, R_{sol} , R_i , and R_f decreased when the concentration of Cl^- increased in acidic solution of NaCl. This means that corrosion developed more seriously with the increase of Cl^- concentration. The corrosion current gradually increased while linear resistance decreased with the decrease of pH value, so that the corrosion reaction was picked up. In acidic solution of NaCl, the deep corrosion pits were formed after corrosion experiments, and the corrosion products on alloys surface were mainly consisted of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and Al_2O_3 .

[Key words] Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy; Acidic; NaCl solution; Corrosion

0 引言

镁锂合金是目前最轻质的合金系, 密度一般为 $1.35 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$, 比普通镁合金轻 $1/4 \sim 1/3$, 比铝合金轻 $1/2 \sim 1/3$, 且具有较高的比刚度和比强度, 它的减震性和电磁屏蔽好^[1-2]。镁锂合金能够显著降低构件质量, 节约能源, 满足高性能的要求, 是宇航及兵器工业中最理想的结构材料之一, 因此发达国家十分重视。但镁锂合金的耐蚀性差, 这也成为制约其应用的一个最主要的不利因素, 现有的研究多集中在其它的镁合金^[3]。本文研究的 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金作为一种新型的镁锂合金, 具有诸多优点, 有着巨大的应用潜力。但现有的研究仅限于其熔铸工艺、力学性能的提高等方面^[4-6], 对于该合金在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀行为还缺乏系统的研究。本文采用静态失重法、电化学法、SEM、XRD 等, 研究了在酸性含 Cl^- 的溶液环境中,

Cl^- 的含量与酸性的强弱对 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金腐蚀行为的影响。

1 试验

1.1 试验材料与溶液

用熔炼法制备的 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金(密度为 1.45 g/cm^3), 加工成 $20\text{mm} \times 15\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的试样, 进行腐蚀试验前对试样表面依次用 500#、800#、1 200#、1 500# 水磨砂纸进行打磨, 自来水冲洗, 蒸馏水冲洗, 丙酮擦洗, 冷风吹干后进行腐蚀试验。

NaCl 溶液用分析纯试剂和去离子水配制, 物质的量浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5 mol/L, 再将每种浓度的溶液分别调至 pH=5 和 pH=2 两个酸性体系。溶液的 pH 值用 HNO_3 进行调节, 用德国 Sartorius 公司的 PB-10 型 pH 测试计进行测定。

1.2 失重法测定腐蚀速率

试样经除油、脱水、干燥等处理后称重, 再全部浸入准备好的腐蚀体系中, 恒温 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 24h 后取出, 用 CrO_3 与 AgNO_3 配制的清洗液去除表面腐蚀产物, 干燥称重, 计算腐蚀速率^[7]。

[收稿日期] 2007-12-19

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50603003)

[作者简介] 高丽丽(1981-), 女, 天津人, 博士, 主要研究镁锂合金的腐蚀与防护。

1.3 电化学测试

用美国 Autolab. VWP31Z 型电化学工作站对试样进行测量,试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极面积为 1cm^2 。用铜网包覆三电极体系,起屏蔽作用。

将处理好的合金试样放入腐蚀体系中进行交流阻抗谱、极化曲线的测定,动电位扫描速度为 10mV/s ,试验数据用 EC-lab 软件进行分析。交流阻抗谱测试时,正弦波幅值为 5mV ,频率范围为 $100\text{kHz} \sim 0.01\text{Hz}$,阻抗谱的解析采用 ZSimpWin 软件。

1.4 腐蚀形貌观察

采用日本的 JSM-6480 扫描电子显微镜观察合金腐蚀后的表面形貌,并利用日本理学的 TTRIII 型 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 静态腐蚀速率分析

图 1 为 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在不同酸性 NaCl 溶液中的平均腐蚀速率图,从图 1 中可以明显看出:NaCl 溶液浓度相同、pH 值不同时,合金的腐蚀速率相差很大,pH 值越小,合金的腐蚀速率越大。在低浓度的 NaCl 溶液中,合金在强酸性 ($\text{pH}=2$) 条件下的腐蚀速率为在弱酸 ($\text{pH}=5$) 条件下的 5 倍左右。这是因为在酸性条件下,pH 值减小, H^+ 浓度增大,对应的氢平衡电位往正的方向移动,腐蚀反应的热力学趋势增大,腐蚀加剧;另一方面 pH 值的下降,会导致合金本身氧化膜的溶解度增加,也使合金腐蚀速率变大。在 pH 值相同时,随着 NaCl 浓度的增加,腐蚀速率随之增大。 $\text{pH}=2$ 时,合金在低浓度 (0.01mol/L) 的 NaCl 溶液中的腐蚀速率是高浓度 (0.5mol/L) 溶液中的 $1/7$,且腐蚀速率的增长幅度随着溶液浓度的增大而增大,这说明 Cl^- 浓度对合金的腐蚀速率有重要影响。这主要是由于 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金本身表面的氧化物膜非常疏松,并且局部存在缺陷,活性阴离子 Cl^- 的存在破坏了合金表面局部的氧化膜,使得 Cl^- 通过扩散作用,穿过表面膜造成了合金表面的点蚀,而且 Cl^- 浓度越大,到达金属基体的表面发生腐蚀的几率就越大,腐蚀越严重。

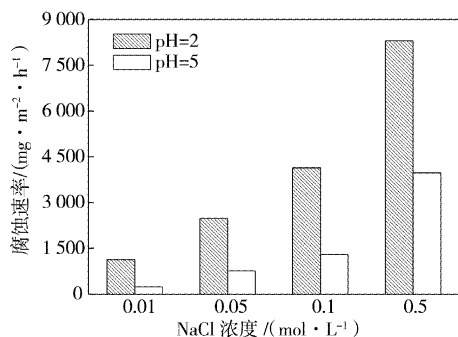


图 1 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀速率
Figure 1 Average corrosion velocity of
Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in acidic solution of NaCl

2.2 交流阻抗谱分析

Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在 $\text{pH}=5$ 和 $\text{pH}=2$ 的不同浓度

NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图见图 2 所示。电化学阻抗谱的等效电路[模型为 $R(CR)(CR)$]见图 3 所示,在这个模型中, R_{sol} 代表溶液电阻, R_t 和 C_d 代表电荷转移电阻和双电层电容, R_f 和 C_f 分别代表表面膜电阻和电容^[8]。拟合的等效电路的参数值见表 1。电化学阻抗谱中都出现了 2 个容抗弧,在自腐蚀条件下,高频区的容抗弧是由非法拉第的双层电容充放电引起的;根据表面膜破裂理论与破裂处单价镁离子的溶解机理,首先合金表面的 Mg 失去 1 个电子变成 Mg^+ ,在酸性溶液中 Mg^+ 与 H^+ 发生反应生成比较稳定的 Mg^{2+} ,并且放出氢气,低频区的圆弧是由 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金腐蚀的中间产物 Mg^+ 引起的容抗弧,代表电荷转移电阻和双电层电容的影响^[9-10]。由图 2 和表 1 可以看出,在同浓度的 NaCl 溶液中,随着 pH 值的减小,高频容抗弧和低频容抗弧均呈现收缩趋势, R_{sol} 、 R_t 、 R_f 依次减小。这主要是因为当溶液中 Cl^- 浓度相同时,强酸性的溶液中有大量的 H^+ ,试样腐蚀后的主要腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被中和掉了,而且合金表面形成的部分氧化膜在酸性溶液中也发生溶解,所以在发生电化学反应时,电子和离子的流动更为容易,腐蚀的进行也就更为顺利,因而导致 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金的腐蚀更为严重。在 pH 值相同时,随 Cl^- 浓度的增加,合金在 NaCl 溶液中的高频和低频容抗弧向下、向左移动,呈收缩的趋势,由于溶液浓度变大,故溶液中的离子更多,导电性更大,溶液电阻变小;而 Cl^- 的增多进一步破坏了合金表面腐蚀产物所形成的覆盖层,使得膜电阻变小。各电阻值逐渐减小则表明合金的腐蚀速率增大,即 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金随着 NaCl 溶液浓度的增加而更易被腐蚀,与静态腐蚀速率试验结果一致。

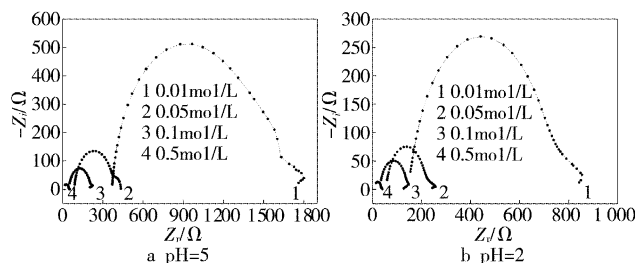


图 2 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的交流阻抗谱
Figure 2 Electrochemical impedance spectroscopy of
Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in acidic solution of NaCl

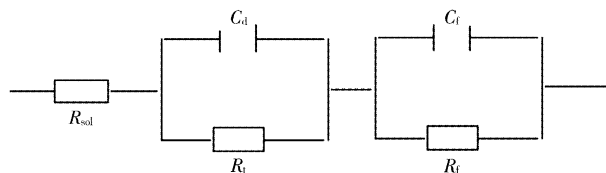


图 3 交流阻抗谱图的等效电路图

Figure 3 Equivalent circuit of electrochemical impedance spectroscopy

2.3 极化曲线分析

图 4a 和图 4b 分别为 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在 $\text{pH}=5$ 和 $\text{pH}=2$ 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线,拟合结果见表 2 和表 3。由图 4 及腐蚀数据可以看出:在酸性相同时, Cl^- 浓度升高,合金的腐蚀电流急剧增加,腐蚀电位逐渐负移,线性极化电阻也随之减小,尤其是 Cl^- 浓度在 $0.1 \sim 0.5\text{mol/L}$ 变化时,腐蚀电流最多可增长 $200\mu\text{A}$,表明 Cl^- 对 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金的腐蚀

表 1 交流阻抗谱图的参数分析结果

Table 1 Result of electrochemical impedance spectroscopy

NaCl 物质的量 浓度/(mol · L ⁻¹)	pH = 5			pH = 2		
	R_{sol}/Ω	R_f/Ω	R_t/Ω	R_{sol}/Ω	R_f/Ω	R_t/Ω
0.01	377.4	539.3	955.2	160.3	387.7	122.5
0.05	91.34	271.7	69.21	60.36	155.8	35.18
0.1	30.03	47.31	23.70	23.66	30.41	16.23
0.5	9.968	26.37	5.453	9.047	17.11	4.149

过程有促进作用,且 Cl^- 浓度越大,促进作用越强。在相同浓度的 NaCl 溶液中,溶液的 pH 值对阴极极化没有什么影响,析氢反应是阴极的主要过程,而溶液的 pH 值对阳极极化影响显著。在 H^+ 浓度更大的 pH = 2 的溶液中,合金基体表面的金属原子被 H^+ 氧化成离子进入溶液中,使得原本呈电中性的合金基体表面呈负性,从而吸引更多的 H^+ 向合金表面移动,并吸附在合金表面,这将导致平衡腐蚀电位向正方向移动。相对于 pH = 5, pH = 2 的条件下合金的腐蚀电流更大,线性电阻越小,即随着 pH 值的减小,合金的腐蚀越严重。在强酸性溶液中 Mg 和 Al 均发生了严重的腐蚀;在弱酸溶液中合金的腐蚀减缓,腐蚀程度减轻,这主要是由于溶液中 H^+ 浓度降低,溶液对合金的侵蚀作用减少了,同时,在这个区间 Al 进入了钝化区,腐蚀减轻^[11]。

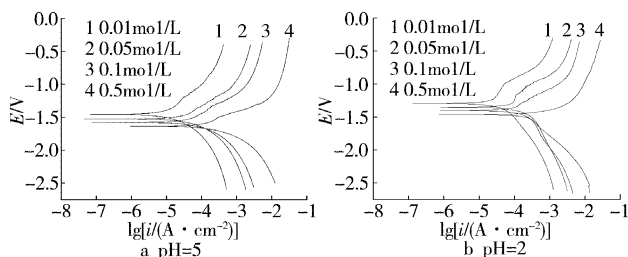


图 4 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的极化曲线

Figure 4 Polarization curves of

Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in acidic solution of NaCl

表 2 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在 pH = 5 的 NaCl 溶液中的腐蚀数据

Table 2 Corrosion data of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in different solutions

NaCl 物质的量浓度 /(mol · L ⁻¹)	腐蚀电流 /μA	腐蚀电位 /V	线性极化电阻 /Ω
0.01	17.40	-1.457	6 102.9
0.05	41.13	-1.527	1 484.9
0.1	86.74	-1.577	962.6
0.5	137.8	-1.635	307.5

表 3 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在 pH = 2 的 NaCl 溶液中的腐蚀数据

Table 3 Corrosion data of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in different solutions

NaCl 物质的量浓度 /(mol · L ⁻¹)	腐蚀电流 /μA	腐蚀电位 /V	线性极化电阻 /Ω
0.01	40.25	-1.295	1 760.8
0.05	155.8	-1.353	483.0
0.1	177.8	-1.402	381.6
0.5	387.2	-1.467	128.7

2.4 腐蚀形貌分析

图 5 为 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl (pH = 2) 溶液中腐蚀 24h 的扫描电镜照片。在开始阶段,合金的腐蚀形态与

在碱性溶液中相似,同样为局部表面开始有气体析出;随着时间延长,在合金表面随机出现浅灰色的腐蚀斑点,表现为典型的点蚀形貌。但在酸性 NaCl 溶液中,合金的腐蚀更加严重,合金在溶液中的主要反应为: $Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 \uparrow$ 。

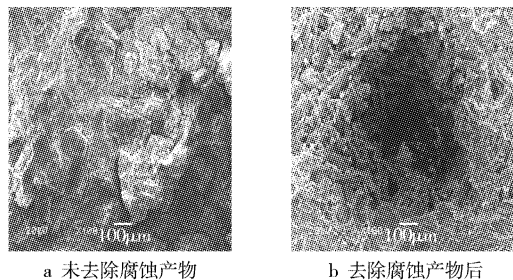


图 5 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金腐蚀 24h 后的 SEM 图像

Figure 5 SEM images of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy after 24h immersion

随着腐蚀的进行,溶液中的 H^+ 浓度逐渐减小,溶液中的 pH 值随之上升,合金表面也有腐蚀产物覆盖(见图 5a),像火山表面凹凸不平,且有裂缝。由于合金本身表面氧化膜的不均匀性,无膜处的析氢与溶解都比较容易,使得这些地方在初期就表现为微小蚀孔,到后期严重后,形貌如疏松的地面发生了部分塌陷一般,在清洗腐蚀产物后的图 5b 中可以发现腐蚀对合金所造成的蚀坑较大较深。根据腐蚀形貌可知,在酸性 NaCl 溶液中, Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金的腐蚀以点蚀为主,并且点蚀的发展是向基体内部及向四周逐渐扩大的。

2.5 腐蚀产物分析

图 6 为 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中腐蚀前后的 X 射线衍射图。在图 6a 中可以看出,本试验的合金基体中主要存在的相为 Li_3Mg_7 、 $LiAl$ 及 Mg,由于此合金中 Li 的含量达到了 11%,故合金基体中出现了具有体心立方结构的 β 相。Mg 与其主要合金化元素 Li 生成的金属间化合物 Li_3Mg_7 作为第二相,它相对于基相 Mg 是较强的阴极相, Mg 作为十分活泼的阳极相,两者构成腐蚀微电偶,加速了合金的腐蚀。由在酸性 NaCl 溶液中腐蚀后合金的 XRD 图谱(见图 6b)上的衍射峰分析可知, Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀产物由 $Mg(OH)_2$ 和 Al_2O_3 组成,合金中的 Li 在腐蚀过程中被大量溶解;但在酸性 NaCl 溶液中没有与其它元素形成化合物沉积在表面。图中存在 Mg 、 Li_3Mg_7 以及 $LiAl$ 主要是由于腐蚀产物膜层厚度较薄, X 射线测试时检测到了基体。

3 结论

1) Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中,随着 Cl^- 浓度的增加,合金的平均腐蚀速率增大,体系中的 R_{sol} 、 R_f 、 R_t 均减小,腐蚀电位负移,腐蚀比较严重。

2) 在相同浓度的酸性 NaCl 腐蚀体系中,随着 H^+ 浓度的增加, Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金的腐蚀电流增大,线性极化电阻减小,加速了合金的腐蚀。

3) Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金在酸性 NaCl 溶液中的腐蚀以点蚀为主,并向基体内部及向四周逐渐扩大,形成较深的蚀坑。

4) 在酸性 NaCl 腐蚀体系中, Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金表面形成的腐蚀产物的主要成分为 $Mg(OH)_2$ 、 Al_2O_3 。

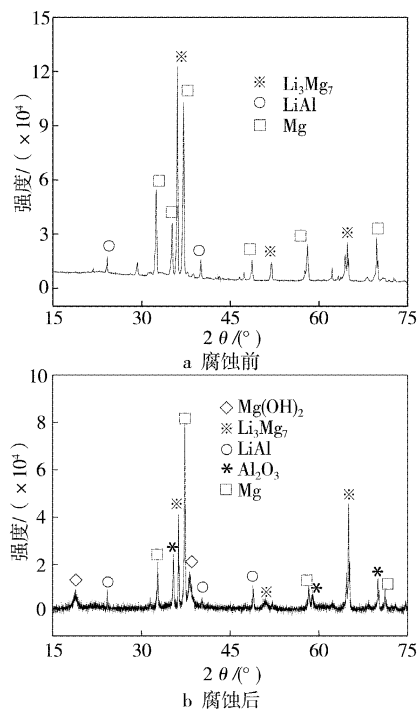


图 6 Mg-11Li-3Al-0.5RE 合金的 X 射线衍射图谱
Figure 6 X-ray diffraction patterns of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy

[参 考 文 献]

- [1] 曹富荣, 崔建忠. 超轻 Mg-8Li 合金超塑性力学性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(2): 27-30
- [2] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 14-16
- [3] 吴敏, 吕柏林, 梁平. 镁及其合金表面处理研究现状[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 13-15
- [4] Chang Tienchan, Wang Jianyih, Chu Chunlen. Mechanical properties and microstructures of various Mg-Li alloys [J]. Materials Letters, 2006, 60 (27): 3 272-3 276
- [5] Song Jennming, Wen Tienxiang, Wang Jianyih. Vibration fracture properties of a lightweight Mg-Li-Zn alloy [J]. Scripta Materialia, 2007, 56 (6): 529-532
- [6] Wang Tao, Zhang Milin, Niu Zhongyi, et al. Influence of rare earth elements on microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24: 797-800
- [7] 张汉茹, 郝远, 徐卫军, 等. NaCl 溶液中 AZ91D 的腐蚀性能——RE 与 Sb 及 Si 对 AZ91D 合金在 NaCl 溶液中腐蚀速率的影响[J]. 铸造设备研究, 2004, (1): 28-30
- [8] Genevieve Baril, Nadine Pebere. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions [J]. Corrosion Science, 2001, 43 (3): 471-484
- [9] Mathieu S, Rapin C, Hazan J, et al. Corrosion behavior of high pressure die-cast and semisolid cast AZ91D alloys [J]. Corrosion Science, 2002, 44 (12): 2 737-2 756
- [10] Bonora P L, Andrei M, Eliezer A, et al. Corrosion behavior of stressed magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2002, 44 (4): 729-749
- [11] 梁成浩. 金属腐蚀学导论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. 33-46

(上接第 3 页)

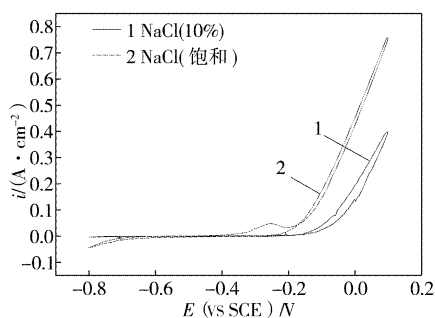


图 9 B 板镍镀层的 CV 曲线
Figure 9 Cyclic voltammetry curves of nickel coating on plate B in NaCl aqueous solution

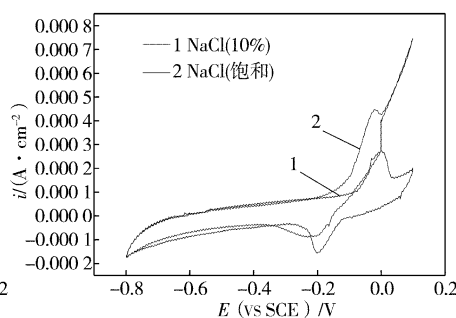


图 10 A 板镍镀层的 CV 曲线
Figure 10 Cyclic voltammetry curves of nickel coating on plate A in NaCl aqueous solution

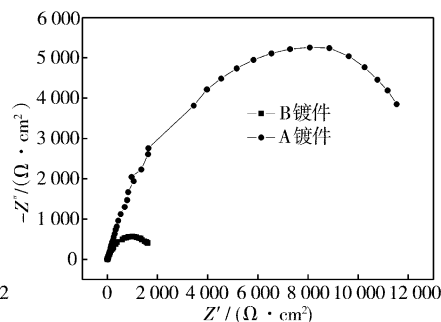


图 11 饱和 NaCl 溶液中 A 板和 B 板镍镀层的阻抗图
Figure 11 Nyquist plots of nickel coating of A and B plates in saturated NaCl aqueous solution

[参 考 文 献]

- [1] 刘仁志. 非金属电镀与精饰——技术与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 2-25, 44-45, 342-343
- [2] 王桂香, 韩家军, 李宁, 等. 塑料表面直接电镀[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(2): 20-23
- [3] Radovsky D A, Poughkeepale, Ronkese B J, et al. Method of electroplating on a dielectric base [P]. U S Pat: 3099608, 1963-07-30.
- [4] 马敬翔, 刘光明, 曾潮流, 等. 镍基高温合金 M17 和 M38G 的电化学腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 15-18
- [5] 叶智书, 任山雄, 张砚峰. 化学镀镍层起泡脱皮原因分析及解决方法[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 89-90
- [6] 冯春梁, 马爱莲. 不同电解质溶液对 Ni 腐蚀行为的影响[J]. 辽宁师范大学学报, 2006, 29 (2): 200-203