

Gd、Y 对 ZK60 镁合金腐蚀行为的影响

张帆 黄国基 杜志惠 张浩 张绪虎

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过盐雾腐蚀实验并结合 SEM 和 XRD 分析,研究了稀土元素对锻造态 ZK60 镁合金腐蚀行为的影响。结果表明,ZK60 合金耐蚀性较差,而在 ZK60 中添加 Gd、Y 后的合金,其耐蚀性明显提高。腐蚀时间相同时,两种合金的微观腐蚀形貌不相同,ZK60 合金腐蚀坑的形成时间较早(14 d),而添加 Gd、Y 后的 ZK60 合金腐蚀坑的形成时间较晚(21 d),添加 Gd、Y 后 ZK60 合金的腐蚀产物相对致密。两种镁合金的腐蚀产物均为 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 腐蚀产物膜极易发生开裂,形成网块状的腐蚀产物膜。腐蚀产物膜的进一步生长、开裂和脱落,加速了材料的腐蚀流失。

关键词 稀土元素,ZK60 镁合金,腐蚀行为

Influence of Gd, Y on Corrosion Behavior of ZK60 Magnesium Alloy

Zhang Fan Huang Guoji Du Zhihui Zhang Hao Zhang Xuhu

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Effect of rare earth element Gd and Y on the corrosion behavior of ZK60 magnesium alloy was investigated in 5 wt% NaCl aqueous solutions with immersion test. The corrosion products and their morphologies formed in the solution after immersing various time have been analyzed by SEM and XRD. Results indicate that ZK60 magnesium alloy exhibits bad corrosion resistant behavior, while the corrosion resistant behavior of ZK60 alloy with the addition of Gd and Y is significantly improved. This phenomenon is ascribed to the fact that addition of Gd and Y can reduce the corrosion velocity of magnesium matrix. The corrosion morphology of the two kinds of magnesium alloys is different. The formation rate of the corrosion pit was decreased by the addition of Gd and Y. In addition, the corrosion product of ZK60 alloy with the addition of rare earth element is more condensed. The corrosion product is $Mg(OH)_2$ for the two kinds of alloy, which is easy to split and the resultant result is the formation of net film. This film can further grow, split and fall off. At last, the corrosion process is accelerated.

Key words Rare earth element, ZK60 magnesium alloy, Corrosion behavior

0 引言

镁合金具有低密度、高的比强度和比模量等优点^[1],因而,其在交通、航空航天等高技术领域拥有广阔的应用前景。但是,镁合金在服役条件下极易腐蚀。添加稀土元素后的镁合金不仅具有更加优异的力学性能,如良好的抗蠕变性能以及高温下仍然能保持较高的强度^[2],并且有利于改善镁合金的耐腐蚀性能^[3]。

稀土元素对镁合金腐蚀行为的影响已经有所报道^[4-6],主要关注了添加单一稀土元素对镁合金腐蚀行为的影响,然而,实际应用的稀土镁合金往往需要添加两种或两种以上的稀土元素。鉴于此,本文对 ZK60 镁合金与添加 Gd、Y 两种元素后在中性盐雾环境中的腐蚀机理进行了研究,并比较了这两种镁合金腐蚀性能。

1 材料及实验方法

在 ZK60 镁合金中添加 Gd、Y 后得到 ZK60-1 合

收稿日期:2011-11-21

基金项目:国防基础科研计划基金(A0320110003)

作者简介:张帆,1983 年出生,工程师,主要从事镁合金强化机制及表面防护工艺研究。E-mail:zhangfan1983@126.com

金,二者的化学成分如表 1 所示。对两种镁合金在相同条件下锻造。

表 1 两种镁合金的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of two kinds of

magnesium alloys					wt%
合金	Zn	Zr	Gd	Y	Mg
ZK60	0.56	0.63	-	-	Balance
ZK60-1	0.55	0.24	10.3	2.68	Balance

将试样经过 100 ~ 1000#砂纸打磨、蒸馏水和丙酮擦洗、烘干,之后采用万分之一电子天平对试样称重。将试样在 5 wt% 的 NaCl 溶液(pH 值为 6 ~ 7)中于 35℃下浸泡,每 7 d 为一个观测点,28 d 后取出试样用蒸馏水冲洗并干燥,再用电子天平称重。

利用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜观察腐蚀后样品的微观形貌。采用日本岛津理学生产的 D/Max-2500 型 X 射线衍射分析仪对样品的物相组成进行分析,扫描速率和范围分别为 1°/min 和 0° ~ 90°。

2 结果与讨论

2.1 失重率

不同实验周期下两种镁合金在 5 wt% NaCl 盐雾条件下的腐蚀速率,如图 1 所示。可以看出,随着时间延长,ZK60 镁合金的腐蚀速率增幅较大,而 ZK60-1 合金腐蚀速率小幅度增大。说明稀土元素能够减缓镁合金的腐蚀。

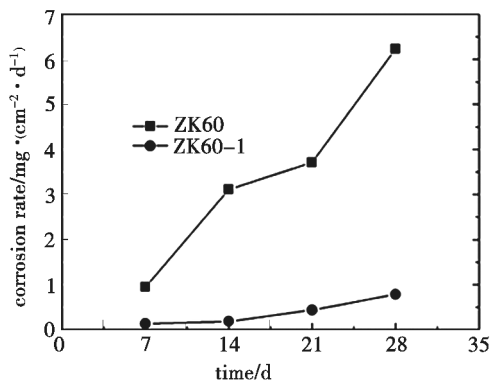


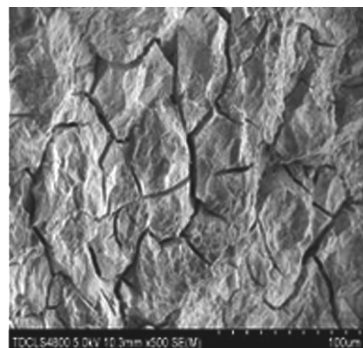
图 1 ZK60 和 ZK60-1 合金在 5wt% NaCl 盐雾试验条件下的腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rates of ZK60 and ZK60-1 with the addition of rare earth elements after immersion in 5wt% NaCl solution

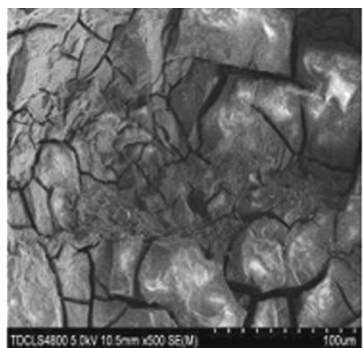
2.2 微观形貌

ZK60 合金经 7 d 腐蚀后,表面呈网块状,并有裂纹存在,但未出现明显的腐蚀坑[图 2(a)];腐蚀 14 d 后,腐蚀后凹凸不平,出现了明显的腐蚀坑,材料表面的裂纹加深加宽,腐蚀产物膜有发生脱落的趋势[图 2(b)];腐蚀 21 d 后,材料表面的腐蚀坑深度进一步增大,腐蚀向纵深发展[图 2(c)];到 28 d 时,表面的腐蚀产物部分发生脱落,露出深层表面,使腐蚀向纵深扩展[图 2(d)]。

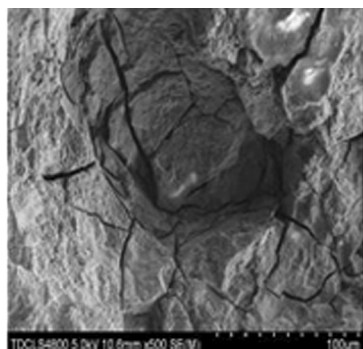
ZK60-1 合金经 7 d 腐蚀后,表面较平整,呈泥块状,并出现了少量的裂纹[图 3(a)];腐蚀 14 d 后,材料表面的裂纹加深加宽,腐蚀程度增加,表面变得粗糙[图 3(b)];腐蚀 21 d 后,裂纹变宽变深,出现了明显的腐蚀坑[图 3(c)];到 28 d 时,材料表面出现明显的腐蚀坑,腐蚀由表层向纵深扩展[图 3(d)]。



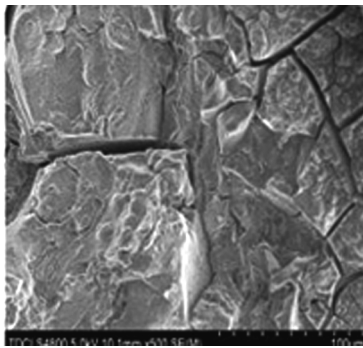
(a) 7 d



(b) 14 d



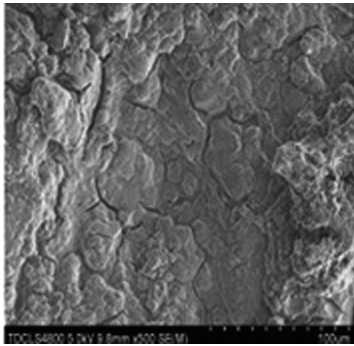
(c) 21 d



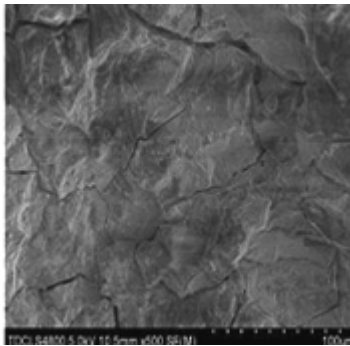
(d) 28 d

图 2 不同实验周期下 ZK60 合金的微观腐蚀形貌
Fig.2 SEM images of corrosion morphology of ZK60 alloy after immersion in 5wt% NaCl solution for different days
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 1 期

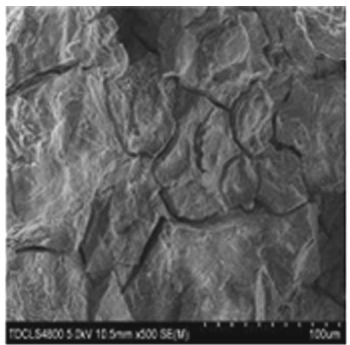
由以上结果可知,腐蚀时间相同时,两种合金的微观腐蚀形貌不相同,ZK60合金形成腐蚀坑的时间较早(14 d),而ZK60-1合金形成腐蚀坑的时间较晚(21 d),且腐蚀产物相对致密。表明了添加稀土元素能够有效提高镁合金的抗腐蚀能力。



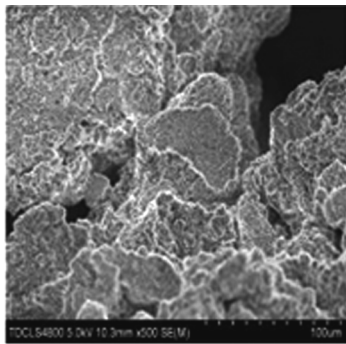
(a) 7 d



(b) 14 d



(c) 21 d



(d) 28 d

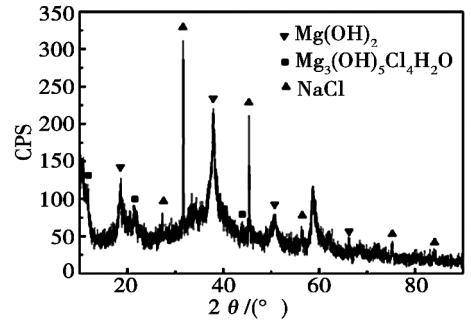
图3 不同实验周期下ZK60-1合金的微观腐蚀形貌

Fig.3 SEM images of corrosion morphology of ZK60-1 alloy after immersion in 5wt% NaCl solution for different days

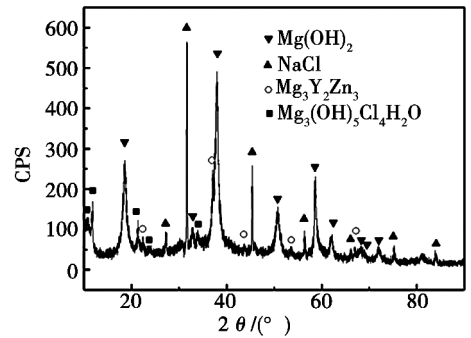
2.3 物相分析

经盐雾腐蚀实验后,两种镁合金的XRD谱如图4所示。由图可知,ZK60-1合金出现 $Mg_3Y_2Zn_3$ 析出相外,盐雾腐蚀实验后镁合金表面的腐蚀产物膜均由 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg_3(OH)_5Cl_4H_2O$ 和NaCl组成。其中, $Mg(OH)_2$ 是由于镁合金基体与盐雾中的水分发生反应 $2Mg+2H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2+H_2 \uparrow$ 而生成的, $Mg_3(OH)_5Cl_4H_2O$ 是 $Mg(OH)_2$ 和 $MgCl_2$ 结合形成的水合物,而NaCl则是盐雾腐蚀过程中盐分在镁合金腐蚀产物膜中的结晶残留。

不同盐雾腐蚀实验周期下镁合金的物相分析表明,镁合金表面腐蚀产物的物相组成,与实验周期无关,腐蚀产物主要为 $Mg(OH)_2$ 。



(a) ZK60合金



(b) ZK60-1合金

图4 两种合金经28 d盐雾腐蚀后的XRD谱

Fig.4 X-ray diffractogram of corrosion products for ZK60 and ZK60-1 after immersion in 5wt% NaCl solution

2.4 讨论

在相同的锻造条件下,ZK60合金耐蚀性较差,而ZK60-1合金耐蚀性明显提高。由于ZK60镁合金腐蚀产物膜比较疏松,使得腐蚀介质 Cl^- 能够穿过腐蚀产物到达基体,同样 Mg^{2+} 可以通过膜的微观通道扩散到腐蚀介质中,引起基体腐蚀加剧。另外由于ZK60镁合金中的析出相颗粒 $MgZn$ 、 $MgZn_2$ 尺寸较大^[7],使电偶腐蚀速率加剧。从微观形貌图可以看到(图2~图3),ZK60-1与ZK60合金相比,腐蚀产物膜相对致密,可以很大限度的阻碍腐蚀介质 Cl^- 进入基体,从而减缓基体的腐蚀。稀土元素Gd、Y可以细化镁合金晶粒,析出相含量增多[图4(b)],相较

于 ZK60 合金中的析出相,含稀土元素析出相与镁基体的电极电位更加接近^[8],这表明添加 Gd、Y 后的 ZK60 合金中电偶腐蚀的阴阳极电位差低于 ZK60 合金。所以含稀土元素的镁合金可以显著增加合金的耐蚀性。

从两种镁合金腐蚀产物膜微观形貌图(图 2~图 3)可以看出,表面膜很疏松,并且在部分区域还有孔洞,正是因为表面膜不够致密,介质会通过这些区域进入到膜的内部,形成大阴极小阳极的腐蚀形态,从而使金属基体发生腐蚀。同时,由于腐蚀产物膜本身比较疏松, Mg^{2+} 会利用膜本身的微观通道穿过疏松的腐蚀产物膜扩散到腐蚀介质中,这种腐蚀产物膜缺陷处容易形成电偶腐蚀,又易引发点蚀的发生,其腐蚀产物为 $Mg(OH)_2$ 。在水分存在的条件下,镁合金中镁将与水发生反应而形成 $Mg(OH)_2$ 。从图 4 的结果可以看出,两种镁合金的腐蚀机理相同,腐蚀产物均为 $Mg(OH)_2$ 。

由于 $Mg(OH)_2$ 与基体镁的性能不同,因而在腐蚀过程中生成的 $Mg(OH)_2$ 腐蚀产物膜极易发生开裂,从而形成网块状的腐蚀产物膜。由于腐蚀产物膜的开裂,使得镁合金基体始终能与盐雾气氛接触,NaCl 溶液进一步与基体和腐蚀产物膜发生作用,从而维持了腐蚀产物膜的继续生长、开裂和脱落,加速了材料的腐蚀流失。

3 结论

(1) ZK60 镁合金耐蚀性较差,而在 ZK60 镁合金中添加稀土元素 Gd、Y 后,合金耐蚀性明显提高,这与添加的稀土元素降低镁基体的腐蚀速率有关。

(2) 腐蚀时间相同时,两种合金的微观腐蚀形貌并不相同,ZK60 合金腐蚀坑的形成时间较早(14 d),而添加 Gd、Y 后的 ZK60 合金腐蚀坑的形成时间较晚

(21 d),且腐蚀产物相对致密。

(3) 两种镁合金的腐蚀产物均为 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 腐蚀产物膜极易发生开裂,从而形成网块状的腐蚀产物膜。腐蚀产物膜的进一步生长、开裂和脱落,加速了材料的腐蚀流失。

参考文献

- [1] ASM International. Magnesium and Magnesium Alloy [M]. Ohio: Metal Park, 1999: 1-130
- [2] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. Mater. Sci. Technol., 1994, 10: 1-16
- [3] Kamado Nakatsugawa S, Kojima Y, Ninomiya R, et al. Proceedings of the Third International Magnesium Conference [C]. Manchester, 1996: 687
- [4] Chang Jianwei, Fu Penghuai, Guo Xingwu, et al. The effects of heat treatment and zirconium on the corrosion behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt%) alloy [J]. Corrosion Science, 2007, 49: 2612-2627
- [5] Chang Jianwei, Guo Xingwu, He Shangming, et al. Investigation of the corrosion for Mg-xGd-3Y-0.4Zr (x=6, 8, 10, 12, wt%) alloys in a peak aged condition [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 166-177
- [6] Guo Xingwu, Chang Jianwei, He Shangming, et al. Investigation of corrosion behaviors of Mg-6Gd-3Y-0.4Zr alloy in NaCl aqueous solutions [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 2570-2579
- [7] 余琨,黎文献,王日初. 热处理工艺对挤压变形 ZK60 镁合金组织与力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 188-192
- [8] 丁文江,向亚贞,常建卫,等. Mg-Al 系和 Mg-RE 系合金在 NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1713-1719

(编辑 吴坚)