

Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金的腐蚀行为

李国强, 郑立静, 李焕喜

(北京航空航天大学, 北京 100083)

摘要: 采用电化学方法研究了块体 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 0.01 mol/L, pH=13 的 NaCl 溶液及 0.1 mol/L, pH=13 的 NaOH 溶液中的腐蚀行为。在 2 种电解质溶液中, 非晶合金样品的极化曲线具有明显的钝化区和较低的钝化电流密度。浸蚀样品的表面形貌和腐蚀产物采用 SEM 和 EDS 来表征。恒电位钝化后样品表面层化学信息运用 DP-XPS 来考察。结果表明, 样品在 NaOH 溶液中形成致密少孔的钝化膜, 而在含 Cl 离子的溶液中, 样品表面钝化膜疏松且多孔, 导致合金在含 Cl 离子的溶液中具有较低的耐蚀性。

关键词: Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀; 非晶合金; 腐蚀行为

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0110-05

镁合金作为轻质结构材料在汽车及航空领域具有广泛的应用前景。然而, 直到目前为止镁合金的应用由于其相对低的耐腐蚀性而受到了限制。新的镁合金体系要求既具有良好的机械性能, 同时也要具备良好的抵御环境变化的耐蚀性能^[1~3]。一个理想的具有高的耐腐蚀性的镁合金要求具备单相、化学成分均匀和钝化合金元素含量充足等特点^[4,5]。非晶合金恰能满足这些要求^[6~8]。近年来, 一系列关于镁基非晶态合金腐蚀行为的研究成果已被报道。Gebert 等的研究显示 Mg-Cu-Y 非晶合金较传统镁合金具有更高的耐腐蚀能力^[8,9], Ag 的添加有利于镁非晶合金耐腐蚀性的进一步提高^[10,11]。Yao 等分析了 Mg-Cu-Y 和 Mg-Ni-Nd 非晶合金的腐蚀行为, 发现在两合金钝化膜中 NiO、Nd₂O₃ (Mg-Ni-Nd) 及 CuO、Y₂O₃ (Mg-Cu-Y) 的存在是其具有较高耐蚀性的根本原因^[12]。在镁基非晶合金体系中, Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金因其良好的玻璃形成能力^[13]和优异的力学性能^[14], 已经成为镁基非晶合金的研究热点之一。然而, 有关 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金腐蚀行为的研究尚非常有限, Qin 等^[15]简单分析了 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金及其相应的晶态合金的腐蚀性能, 更进一步的研究尚有待进行。本研究采用电化学测试、SEM、EDS 及 DP-XPS 等方法研究了 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金的腐蚀特性及钝化膜的化学特性。

1 实验方法

腐蚀样品取自直径为 3 mm 的 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金棒材, 该材料采用铜膜铸造方法获得。采用电火

花线切割将非晶棒材切割成厚 1 mm 的圆片若干, 用于浸蚀试验; 另切割厚 1 mm 的长方形薄片若干, 用于 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金的电化学测试。2 种样品首先用 2000#砂纸粗磨以去除电火花切割过程中产生的氧化皮, 磨样过程中以冷水冲洗, 以防止晶化。随后, 样品两面经粗抛光和精抛光达到镜面光滑程度, 表面无可视划痕。将抛光好的样品用丙酮清洗干净备用。用于浸蚀试验和电化学测试的溶液有 2 种, 分别是 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液(用 NaOH 溶液将 pH 值调整到 13)和 0.1 mol/L, pH=13 的 NaOH 溶液。取 4 个圆片样品分放在上面 2 种溶液中浸蚀 4、6 d, 浸蚀后的样品腐蚀形貌采用 SEM 观察, 腐蚀产物用 EDS 来确定。电化学测试在室温条件下进行, 使用铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, $U(\text{SCE})$ 为 240 mV, 测试在电化学工作站上进行。工作电极采用下面方法制得: 以打磨光滑的铜板为衬底, 将两面抛光后的腐蚀片用胶带紧紧固定在铜板上, 铜板上部打孔用以连接铜线, 之后, 除工作面外, 其它部分用氯丁橡胶封住。所有样品在开路电位下稳定 1 h, 以使样品表面达到稳定状态。极化扫描范围为 ± 1.5 V。每次测试后, 溶液更新。极化行为采用 Tafel 曲线记录, 扫描速率为 10 mV/s。根据极化曲线结果, 将样品在 -0.1 mV 下恒电位钝化 6 h, 用以观察钝化膜情况。DP-XPS 测试在 Thermo ESCALAB 250 电子能谱仪上进行。

2 结果与讨论

图 1 为 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 2 种溶液里的极

收稿日期: 2008-01-22

基金项目: 国家 863 项目(2003AA305071)

作者简介: 李国强, 男, 1973 年生, 博士生, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: liguoqiang1973@mse.buaa.edu.cn

化曲线。可见, Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 2 种腐蚀溶液中阳极极化部分均有较为明显的钝化区域, 钝化电流密度在 10⁻⁴ A/cm² 左右, 这表明 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在这 2 种腐蚀溶液里具有良好的耐蚀能力。在强 NaOH 溶液里, 所考察的非晶合金较在 NaCl 溶液中腐蚀电位与钝化电流密度略微提高, 从测试曲线中推导的参数如表 1 所示。

Qin 等^[15]考察了 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 0.02 mol/L NaCl 溶液(pH=11)中的极化行为, 与本研究中非晶合金在 NaCl 溶液中的极化行为相比, 前者具有更低的腐蚀电位, 且没有钝化区。由此可见, NaCl 在水溶液中的浓度与溶液的酸碱度强烈地影响着合金的腐蚀行为。

从表 1 可见, Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 2 种腐蚀溶液中耐蚀性差异并不明显。然而, 与纯镁在碱性溶液中的腐蚀电位相比, Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金腐蚀电位明显得到提高, 这是由于合金元素 Cu 的作用^[8], 而合金元素 Gd 的加入则是 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金腐蚀电流密度明显下降的直接原因^[12]。为了进一步分析合金在 2 种腐蚀溶液中耐腐蚀性的差异及腐蚀行为, 采用 SEM 和 EDS 对浸蚀后的样品形貌及腐蚀产物进行了分析。

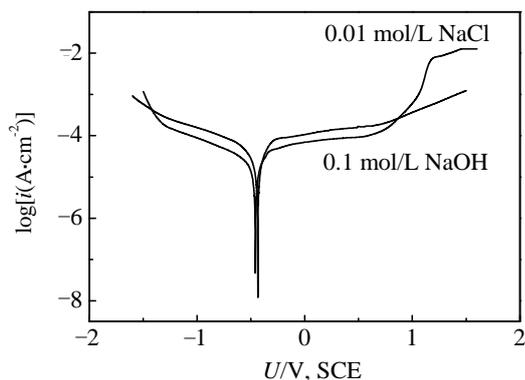


图 1 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在不同浓度的 NaCl 溶液中的室温极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ tested in 0.1 mol/L NaOH and 0.01 mol/L NaCl solutions with pH=13 in air and at 298 K

表 1 由图 1 中极化曲线获得的参数

Table 1 Electrochemical parameters calculated from the polarization curves in Fig.1

Solutions NaCl(pH=13)/mo·L ⁻¹	Corrosion potential /mV(vs SCE)	Corrosion current density, <i>i</i> _{corr} /μA·cm ⁻²
0.01	-460	26.1
0.1	-432	31.2
0.1 (for Mg) ^[8]	-1708	400

图 2 为 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 2 种腐蚀溶液中

浸蚀后的 SEM 照片。图 2a 为未经浸蚀的非晶合金表面形貌。可见, 在光滑表面上有少量氧化物(白色区域)埋藏在其中, 这可能是样品制备过程中少量氧的混入引起的。Gebert^[8]在淬态 Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ 表面上也发现了类似情况。图 2b 为非晶合金在 NaCl 溶液中浸蚀 4 d 的表面形貌。可见, 在基体上随机分布着不规则形状的腐蚀产物, 在腐蚀产物的边缘有少量的裂纹出现; 图 2e 为非晶合金在 NaOH 溶液中浸蚀 4 d 的腐蚀随机均匀合金表面; 图 2f 显示出经 6 d 的 NaOH 溶液浸蚀后, 样品腐蚀产物形貌发生很大变化, 由原来的不规则形状发展成均匀的片状长方形产物。非晶态合金的组织结构在宏观上是各向同性的, 没有在晶态金属中常见的晶界、缺陷等局部不均匀, 然而非晶合金在制备过程中必然造成微观组织成分及应力分布的不均匀, 组织分布的不均匀性以短程有序或成分的偏聚形式体现出来。所以认为, Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金点腐蚀的发生首先出现在组分不均匀区域或应力集中的地方, 组分或应力不均匀区域是腐蚀发生的活跃区域, 腐蚀一旦在这些不均匀的区域发生, 便迅速扩展开来。随后的腐蚀引起合金元素(如 Mg 或 Cu)的溶解, 溶解的离子可能重新在合金表面沉积, 形成元素的氢氧化物。

表 2 为合金腐蚀表面的 EDS 分析结果。为了便于比较, 将未经腐蚀的样品表面分析结果一并列出。从参比样品的 EDS 分析结果可知合金的实际组分较名义组分含量有所不同, 这是由非晶合金制备过程中 Mg 挥发引起的。在腐蚀产物中(如 A, D, E, F, H, J), 除产物 A 中含有少量 Cl 离子外, 其它腐蚀产物均只含有 Mg、Cu、Gd 和 O, 但产物中各元素的含量不尽相同, 如产物 A 表现出一定量 Mg 元素的溶解和 O 元素的增加, Cl 离子出现在腐蚀产物中。由于 Cl 离子尺寸很小, 很容易穿透合金表面的保护膜, 这可能是腐蚀进一步发展的原因; 随着腐蚀时间的增加, D、E 点 Mg 溶解非常严重, E 点 Mg 和 O 的含量均很少, 少量氧的存在很可能是溶解在腐蚀液中的镁在合金表面以氢氧化物的形式再沉积引入的, E 点各元素的含量表明, 此处必然裸露出新鲜的合金化元素(如 Cu 或 Gd), 这使得腐蚀容易从这个位置进一步发展下去, D 点是主要以 Cu、Gd 氧化物为主, Mg 的氧化物含量很少; F 点的情况与 A 点类似, 只是 Mg 溶解的程度相对严重; 在 NaOH 溶液中腐蚀 4 d 的腐蚀产物 H 中 Mg 的含量与参比样品中相当, 氧含量相对较高, 暗示该产物主要以 Mg 的氧化物为主, 腐蚀 6 d 的腐蚀产物 J 中 Mg 含量较 H 低, 氧的含量相对较高。在腐蚀样品表面相对光滑的部分(如 B, G, I, K), B、G(经 NaCl 溶液腐蚀)与 I、K(经 NaOH

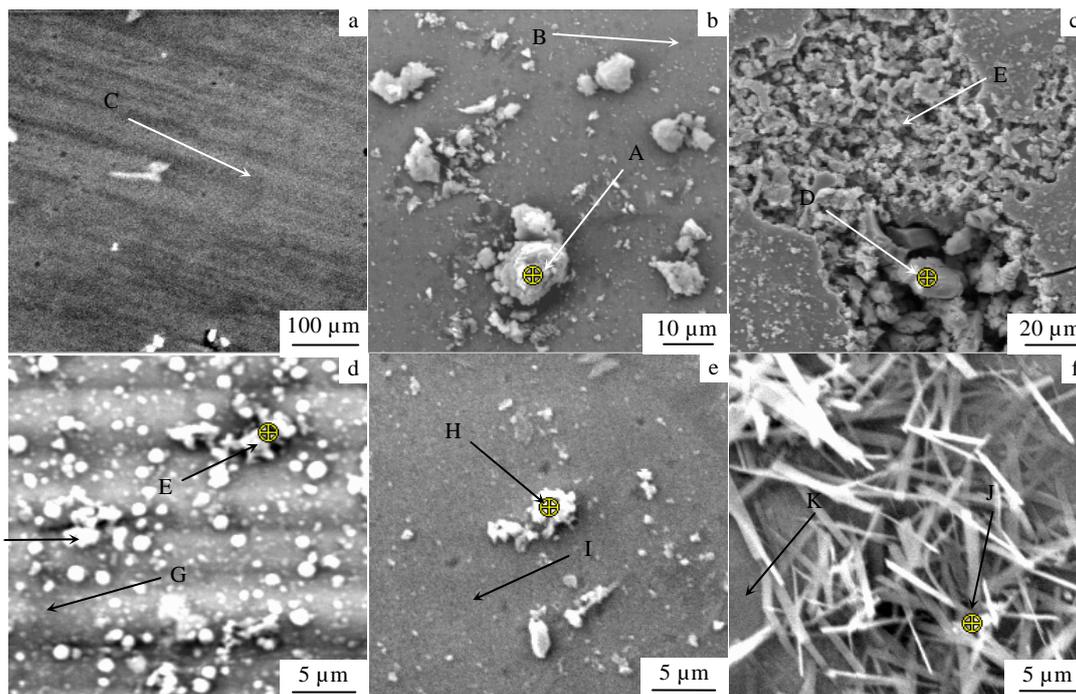


图 2 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金在 2 种腐蚀溶液中浸蚀后的 SEM 形貌照片

Fig.2 Surface SEM micrographs of amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ alloy immersed in different solutions for: (a) 0 d, (b) 4 d, NaCl solution and for (c,d) for 6 d in NaCl solution, (e)4 d, in NaOH solution, (f) for 6 d in NaOH solution

表 2 浸蚀后 Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ 非晶合金表面(相对图 2 中分析点)的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ alloy surface immersed in different solutions(ω/%)

Elements	C	A	B	D	E	F	G	H	I	J	K
Mg	58.97	40.79	49.93	6.87	0.73	29.94	54.88	54.56	58.07	40.24	57.02
Cu	27.98	14.47	23.37	12.62	84.05	22.79	22.3	16.75	25.57	25.98	26.71
Gd	13.31	5.62	10.48	44.1	12.09	8.11	11.55	10.25	12.49	6.77	12.61
O	0.72	37.86	16.22	36.41	3.13	39.16	11.27	18.46	3.87	27.01	3.99
Cl	0	1.26	0	0	0	0	0	0	0	0	0

溶液腐蚀)存在一个明显的不同就是氧含量的差异, B、G 氧含量相对较高, 而 I、K 氧含量很低, 这说明在 NaCl 溶液中, 样品表面比较活泼, 较容易与溶液发生反应, 形成元素(如 Mg)的氧化物或氢氧化物, 而在 NaOH 溶液中, 样品比较稳定, 与溶液不宜发生反应, 呈现出“惰性”。

为了进一步分析腐蚀样品光滑部分的形貌, 对这些位置进行了更高倍的 SEM 观察, 其结果如图 3 所示。由图 3a 显示, 在 NaCl 溶液中浸蚀 4 d 的样品表面形成了一层多孔、疏松的氧化膜, 少量的腐蚀产物分布在其上, 这层多孔的保护膜给予合金较弱的保护, 腐蚀液很容易通过孔隙渗透到合金基体上, 使得腐蚀进一步发展下去; 与图 3a 相比, 图 3b 显示腐蚀表面较

为光滑、致密, 孔隙较小, 但表面似乎有少量裂纹。由上可见, 保护膜的形成与腐蚀介质的种类联系紧密, 在 NaOH 腐蚀介质中, 合金表面形成致密光滑的保护膜是其具有良好耐蚀性的原因, 另外, 在 NaOH 介质中腐蚀表面形成的裂纹等缺陷很快可以被腐蚀产物如 Mg(OH)₂ 填补上, 阻止腐蚀的进一步发展, 而在含 Cl 离子的溶液中, 由于 Cl 离子的存在使保护膜变得粗糙多孔, 且 Cl 离子很容易破坏保护膜并使其溶解, 腐蚀较易进行。

图 4、图 5 分别为腐蚀样品在 2 种电解质溶液中恒电位极化后样品表面层的 XPS 深度分析。从中可以看出, 经恒电位钝化的样品元素分布趋势大致相同, 如在表面层的最外层均为 Mg 的富集区。然而, 仔细

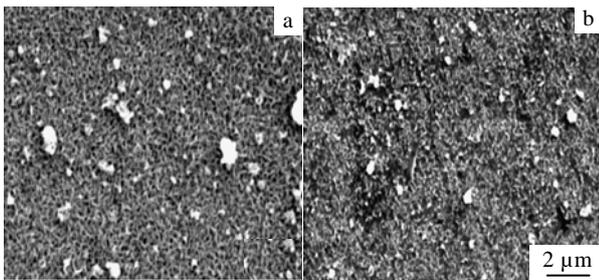


图 3 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶合金浸蚀表面的高倍 SEM 照片
Fig.3 Surface high resolution SEM micrographs of amorphous $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ alloy immersed in different solutions (a) for 4 d, in NaCl solution and (b) 4 d in NaOH solution

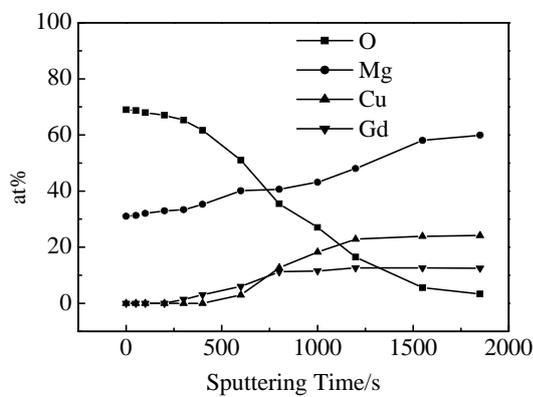


图 4 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶合金在 0.01 mol/L NaCl 溶液中恒电位极化后表面的(pH=13)XPS 深度剖面分析

Fig.4 XPS depth profile of amorphous $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ sample surface recorded after potentiostatic polarization tests in 0.01 mol/L NaCl solution with pH=13

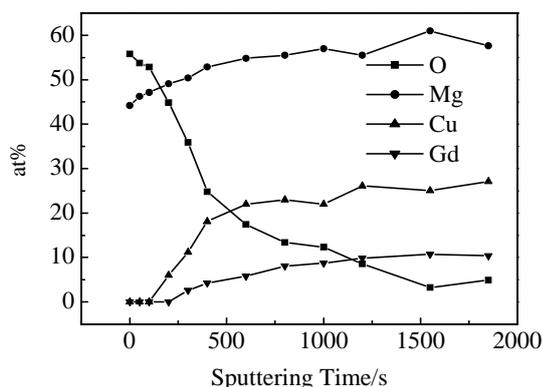


图 5 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中恒电位极化后表面的(pH=13)XPS 深度剖面分析

Fig.5 XPS depth profile of amorphous $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ sample surface recorded after potentiostatic polarization tests in 0.1 mol/L NaOH solution with pH=13

观察可以发现, 在 NaCl 溶液中恒电位钝化膜 O 元素的含量随溅射时间(或溅射深度)呈现出逐渐降低的趋势, 如果把 O 元素的含量从最大值降到其一半时的刻蚀深度定为表面层的厚度, 则在 NaCl 溶液中恒电位钝化膜的表面层厚度大约为溅射 800 s 时的厚度。这表明, 在 NaCl 溶液中所形成的表面层是粗糙和多孔的。与之相比, 在 NaOH 溶液中钝化的样品 O 元素含量的变化相对较为剧烈, 溅射大约 400 s 时, O 元素含量降到其最大值的一半, 这表明在 NaOH 溶液中钝化膜相对在 NaCl 溶液中形成的钝化膜孔隙较少。由上可知, 虽然在 NaCl 溶液中形成的钝化膜较 NaOH 溶液中形成的钝化膜厚, 但由于其相对粗糙和多孔, 使得非晶合金在 NaCl 溶液中的耐蚀性较在 NaOH 溶液中低, 这与 SEM 的观察结果相一致。

3 结 论

1) $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 块体非晶合金在 2 种腐蚀溶液中 (0.01 mol/L NaCl 溶液, pH=13 和 0.1 mol/L NaOH, pH=13) 具有良好的耐蚀性能。

2) $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 块体非晶合金在 NaCl 溶液中较容易与溶液发生反应, 形成氧化物或氢氧化物, 样品表面产生面腐蚀和点腐蚀。而在 NaOH 溶液中, 样品比较稳定, 与溶液不易发生反应, 呈现出“惰性”。

3) $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 块体非晶合金在 NaCl 溶液中形成的钝化膜较为疏松多孔; 在 NaOH 溶液中形成的钝化膜较前者更为致密少孔, 使得合金在 NaOH 溶液中具有更好的耐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Makar G L, Kruger J. *Int Mater Rev*[J], 1993, 38(3): 138
- [2] Song G L, Atrens A. *Adv Eng Mater*[J], 1999, 1: 11
- [3] Cho S S, Chun B S, Won C W, et al. *J Mater Sci*[J], 1999, 34(17): 4311
- [4] Nakatsugawa S, Kamado Y, Kojima R et al. *Corrosion Reviews*[J], 1998, 16 (1~2): 139
- [5] Krishnamurthy S, Khobaib M, Robertson E et al. *Mater Sci Eng*[J], 1988, 99: 507
- [6] Gebert A, Buchholz K, Leonhard A et al. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 267(2): 294
- [7] Gebert A, Mummert K, Eckert J et al. *Mater Corros*[J], 1997, 48(5): 293
- [8] Gebert A, Wolff U, John A et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 299(1~2): 125
- [9] Gebert A, Wolff U, John A et al. *Scr Mater*[J], 2000, 43 (3): 279

- [10] Subba Rao R V, Wolff U, Baunack S *et al.* *Corros Sci*[J], 2003, 45 (4): 817
- [11] Gebert A, Subba Rao R V, Wolff U *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2004, (375~377): 280
- [12] Yao H B, Li Y, Wee A T S. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48: 2641
- [13] Men H, Kim D H. *J Mater Res*[J], 2003, 18: 1502
- [14] Yuan G, Inoue A. *J Alloys Compd*[J], 2005, 387: 134
- [15] Qin F X, Bae G T, Dan Z H *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2007, (A449~451): 636

Corrosion Behavior of the Bulk Amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ Alloy

Li Guoqiang, Zheng Lijing, Li Huanxi

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The corrosion behavior of bulk amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ alloy was studied by electrochemical measurement. The potentiodynamic polarization tests were carried out in 0.01 mol/L NaCl solution and 0.1 mol/L NaOH solution with pH=13. The amorphous Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ alloy was spontaneously passivated at a significantly low passivation current density in the two kinds of solutions. The surface morphology and corrosive products of samples after dipping tests were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS). The potentiostatically formed surface layers on Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ were investigated with a depth profile X-ray photoelectron spectroscopy (DP-XPS). The results show that the potentiostatically formed surface layer in NaOH solution is more compact and less porous than that in NaCl solution, indicating that the Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀ alloy has a better corrosion resistance in the solution without Cl⁻.

Key words: Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀; amorphous alloy; corrosion behavior

Biography: Li Guoqiang, Candidate for Ph.D., School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: liguoqiang1973@mse.buaa.edu.cn