

典型海洋大气环境中 AZ80 镁合金 电偶腐蚀行为研究*

蒋全通^{1, 2, 3} 杨黎晖^{1, 2, 3} 路东柱^{1, 2, 3} 张杰^{1, 2, 3}
段继周^{1, 2, 3} 侯保荣^{1, 2, 3}

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室 青岛 266237; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心 青岛 266071)

摘要 镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有比强度高、比刚度高、减震性能好、电磁屏蔽等优点。随着海洋强国战略的实施, 先进镁合金结构材料逐步在海洋装备上开始应用。已列装的新型高强 AZ80 镁合金, 通过与 QBe1.7 铍青铜紧固件连接, 共同构成整体在典型海洋大气环境中服役。在高盐、高湿的海洋环境环境中, 镁合金与电位更正的 QBe1.7 铍青铜偶接后, 极易发生电偶腐蚀。电位相对更负的高强 AZ80 镁合金, 作为电偶腐蚀的阳极被加速溶解。本研究对高强 AZ80 镁合金电偶腐蚀样品经过 12 个月青岛海洋大气暴露试验, 发现空白对照组、电偶 1 组(紧固件铍青铜直径 $\psi=10\text{mm}$)和电偶 2 组(紧固件铍青铜直径 $\psi=20\text{mm}$)的平均腐蚀速率分别为 108.1071、133.8929、173.6250g/(m²·a)。电偶对表面的主要腐蚀产物为: Mg(OH)₂、MgSO₄ 和 MgCl₂。空白样品、电偶 1 组和电偶 2 组平均腐蚀深度分别为: 0.175、0.330、0.315mm/a。样品中部腐蚀深度最大, 边部腐蚀深度则相对较小。不同样品在青岛试验站的腐蚀产物对基体保护能力的量度(n 值)分别为 1.1337、1.1378、1.0895, 表明随着暴露时间的延长, 试样在海洋大气环境中的腐蚀速率会加快, 试样表面的腐蚀产物对基体根本起不到保护作用。通过灰色关联分析法, 计算了青岛海洋大气腐蚀站点的环境因素与 AZ80 镁合金腐蚀深度和腐蚀失重之间的关联度, 结果表明: 青岛海洋大气环境因素对高强 AZ80 镁合金空白样品腐蚀失重影响前三位分别为: SO₄²⁻>非水溶性>硫酸盐转化率; 对电偶 1 组样品影响前三位的环境因素分别为: SO₂>硫酸盐转化率>NO₂; 对电偶 2 组样品影响前三位的环境因素分别为: 水溶性降尘>SO₂>NH₃。对比电偶对 2 组和 1 组, 唯一的差别是电偶对的面积比, 但决定镁合金腐蚀速度的大气成分完全不同, 相关机制会在未来工作中详细研究。

关键词 典型海洋环境; 高强 AZ80 镁合金; 电偶腐蚀

中图分类号 TG178 doi: 10.11693/hyhz20200300102

镁合金结构材料主要的服役环境是大气环境(刘正等, 2002)。镁合金在大气环境中的耐腐蚀性能, 很大程度上决定了其应用前景(宋光铃, 2006)。镁合金结构件在实际应用过程中, 通常都是涂装后, 再与其他材料共同构成部件整体进行服役。尽管理论上镁合金电偶腐蚀可通过隔离与其他金属材料的直接接触

来控制, 但在实际工程应用过程中, 直接接触是不可避免或必要的, 有时尽管用绝缘隔离体或表面处理的方法也不能彻底消除镁合金的电偶腐蚀效应(郑弃非等, 2004)。因此, 对镁合金电偶腐蚀进行深入研究, 将进一步丰富镁合金的腐蚀与防理论, 促进镁合金在工程中的广泛应用。

* 国家自然科学基金, 51501181 号; 基金委国家重大科研仪器研制项目, 41827805 号。蒋全通, 副研究员, E-mail: jiangquantong@qdio.ac.cn

通信作者: 侯保荣, 中国工程院院士, 研究员, E-mail: baoronghou@163.com

收稿日期: 2020-03-31, 收修改稿: 2020-04-05

对于已经正式列装的高强 AZ80 镁合金结构件,在实际过程中正是通过与 QBe1.7 铍青铜紧固件链接,共同构成部件整体在海洋大气环境中服役(石国梁等, 2013)。典型海洋大气环境中,由于电位差的存在,导致 AZ80 镁合金/QBe1.7 铍青铜的连接部位发生电偶腐蚀。因此,掌握其电偶腐蚀效应及腐蚀机理,加强腐蚀控制,可以避免因局部性能不合格使部件遭到过早或意外的损坏(董超芳等, 2005; 张继心等, 2006; 郭初蕾等, 2013)。本论文通过研究典型青岛海洋大气环境中, AZ80 镁合金与不同尺寸的 QBe1.7 紧固件偶接后的电偶腐蚀效应,分析了主要环境因素对电偶腐蚀的影响规律,为 AZ80 镁合金的应用提供了理论上的重要支持。

1 材料与方法

本文所用的高强 AZ80 镁合金由有色金属材料制备加工国家重点实验室,先进镁合金材料与短流程制备技术研究组提供,所有材料均从正式列装应用

的大尺寸 AZ80 镁合金方型棒材的同一位置处截取。用电感耦合原子发射光谱仪(ICP-AES, 北京有色金属研究总院)测得 AZ80 镁合金与 QBe1.7 铍青铜合金实际成分如表 1 所示。镁合金样品尺寸为 50mm×50mm×3mm, 表面积为 56cm²。

本文中铍青铜紧固件的两种尺寸,均严格按照实际服役 1:1 等比例加工制作。紧固件直径为 $\psi=5\text{mm}$, 与镁合金接触面的直径分别为: $\psi=10\text{mm}$ 和 $\psi=20\text{mm}$ 。铍青铜螺纹部分长 7mm, 总长度为 12mm; 在镁合金样品中心位置加工直径 $\psi=5\text{mm}$ 的圆孔, 将铍青铜紧固件螺纹部分插进合金中心孔, 由于正式列装的大尺寸材料珍贵且有限, 因此每种状态加工两个平行样品(图 1), 空白对照样品、电偶 1 组、电偶 2 组这三种状态的镁合金样品总计 30 件。铍青铜的另一侧用绝缘材料(聚四氟)进行固定。镁合金样品 6 个面依次打磨抛光, 然后用去离子水和无水乙醇清洗, 干燥, 用分析天平称重, 误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。样品的初始重量和初始厚度如表 2 和表 3 所示。

表 1 高强 AZ80 镁合金和 QBe1.7 铜合金的实际元素成分
Tab.1 The actual compositions of high-strength AZ80 Mg and QBe1.7 beryllium bronze alloys

元素 (wt, %)	镁	铝	锌	锰	铁	硅
AZ80 镁合金	余量	8.87	0.62	0.15	0.0034	0.02
元素 (wt, %)	铜	铍	镍	钛	铝	铁
QBe1.7 铜合金	余量	1.65	0.30	0.10	0.15	0.05

注: wt 表示质量百分比

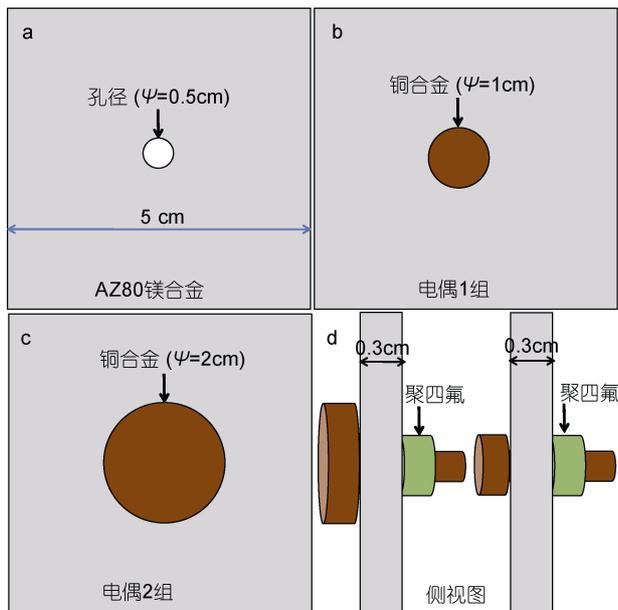


图 1 高强 AZ80 镁合金电偶腐蚀试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of high-strength AZ80 Mg alloy galvanic corrosion sample

高强 AZ80 镁合金电偶对在中国科学院海洋研究所大气暴露试验场,进行典型海洋大气环境腐蚀试验(贾志军等, 2009; 李晓刚, 2012)。中国科学院海洋研究所大气暴露试验场,位于青岛市高新区国家海洋腐蚀产业基地(120°18'32"E, 36°18'38"N),是典型海洋工业大气环境,材料在青岛海洋大气环境中的腐蚀速率与其他地区相比相对较高(Friedrich *et al*, 2006)。测试试样 45°角面向正南方向安装(Jiang *et al*, 2013, 2015)(图 2), 本文暴露试验起始时间为 2015 年 4 月 1 日(春始)—2016 年 3 月 31 日(春始), 样品暴露腐蚀周期分别为 1、3、9、12 个月, 批次回收。同时,通过试验场气象仪器记录试验周期内的腐蚀环境因素, 本文将重点分析青岛海洋工业中的污染物因素对 AZ80 镁合金电偶腐蚀的影响。

样品批次收回后,依次进行平均腐蚀失重速率、平均腐蚀深度及腐蚀形貌的测试。采用 X 射线衍射分析(XRD)对腐蚀产物进行定性分析。海洋大气暴

表 2 用于大气暴露试验的高强 AZ80 镁合金样品初始重量(单位: g)
Tab.2 Initial weight of AZ80 galvanic couples exposed in typical marine environment (unit: g)

高强 AZ80 镁合金		1 个月	3 个月	6 个月	9 个月	12 个月
空白对照	样品 1	11.9757	11.8283	12.4395	12.0073	12.3033
	样品 2	12.2663	12.5941	12.0994	12.2963	12.0552
电偶 1 组	样品 1	12.1847	11.9117	12.0718	12.1267	12.3075
	样品 2	12.2460	12.4928	12.6218	12.7958	11.9466
电偶 2 组	样品 1	12.2975	12.2856	12.5449	12.6128	12.5617
	样品 2	12.3068	11.9019	12.5603	11.9205	11.7387

表 3 用于大气暴露试验的高强 AZ80 镁合金样品平均初始厚度(单位: mm)
Tab.3 Initial thickness of AZ80 galvanic couples exposed in typical marine environment (unit: mm)

高强 AZ80 镁合金		1 个月	3 个月	6 个月	9 个月	12 个月
空白对照	样品 1	2.83	2.85	2.92	2.91	2.76
	样品 2	2.96	2.73	2.83	3.06	2.85
电偶 1 组	样品 1	2.82	2.82	2.91	3.00	2.78
	样品 2	2.77	2.82	2.98	3.27	3.04
电偶 2 组	样品 1	2.83	2.97	3.00	3.04	3.09
	样品 2	2.88	2.97	2.98	3.22	2.88

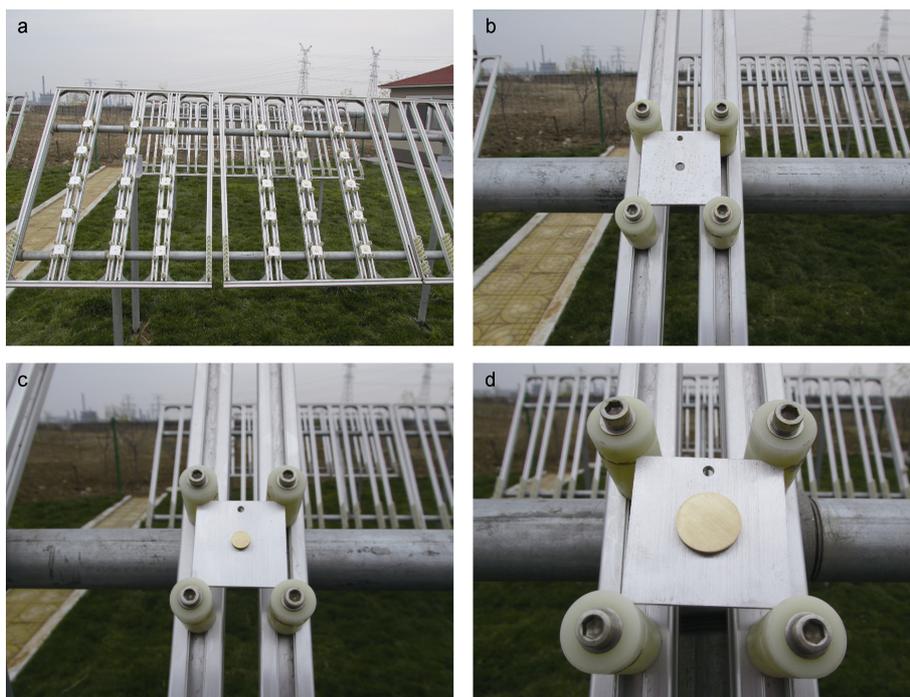


图 2 高强 AZ80 镁合金青岛海洋大气腐蚀站点的挂样照片

Fig.2 Photographs of high-strength AZ80 magnesium alloy exposed in the Qingdao site

露实验取向样品阳面进行分析, 采用数码相机记录样品原位腐蚀形貌。按照 GB11112-89, 用毛刷去除样品表面疏松腐蚀产物后清水冲洗, 然后用 200g/L CrO_3 和 10g/L AgNO_3 去除腐蚀产物, 暴露时间越长, 试样表面腐蚀产物越厚, 酸洗时间更长(Jönsson *et al*, 2008)。

2 结果与讨论

图 3 为高强 AZ80 镁合金电偶对样品在青岛海洋大气腐蚀站暴露 1—12 个月原位腐蚀形貌。青岛站大气暴露 1 个月的样品, 表面只有很少量的腐蚀产

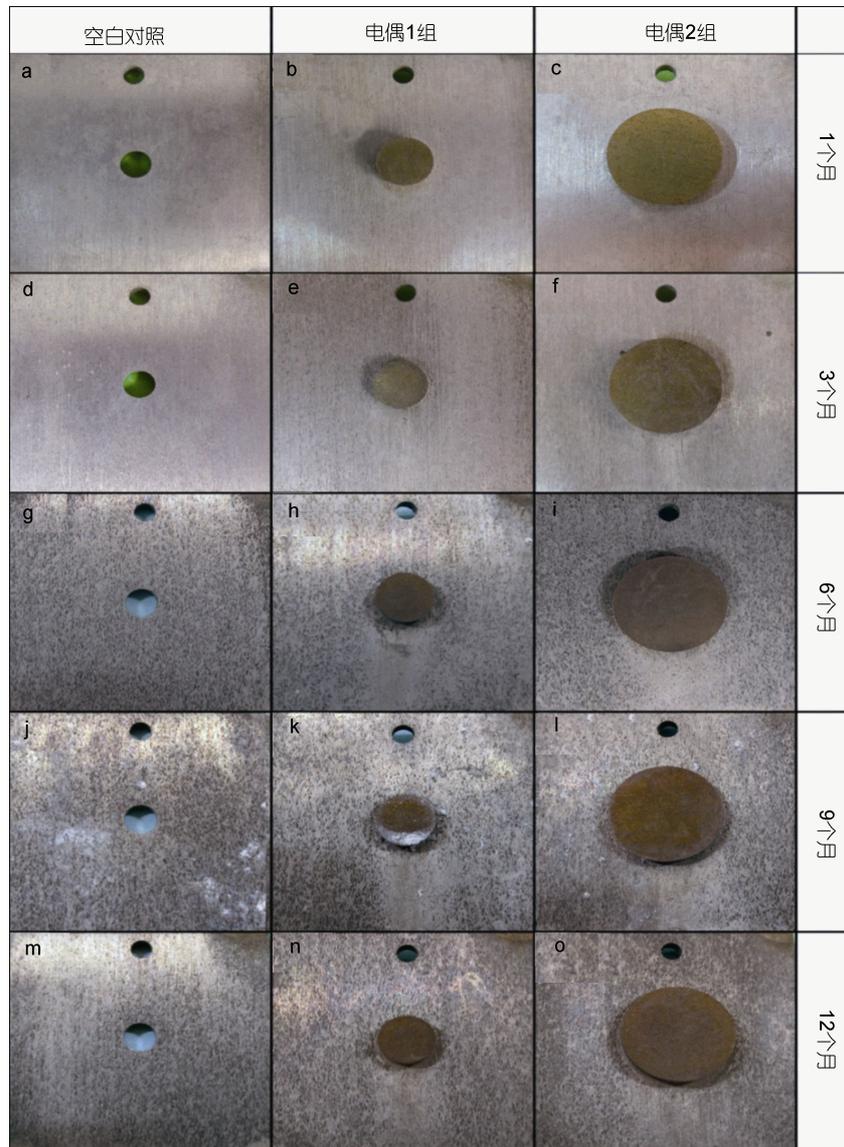


图3 高强 AZ80 镁合金电偶对原位腐蚀形貌(1、3、6、9、12个月)

Fig.3 The situ corrosion morphologies of AZ80 Mg alloy galvanic couples (1, 3, 6, 9 months)

物覆盖。暴露时间延长,表面腐蚀产物逐渐增多。暴露腐蚀3个月,样品表面腐蚀产物面积大且量多。暴露时间增加到6个月和9个月时,AZ80样品表面皆被黑色腐蚀产物所覆盖。经过12个月的海洋环境腐蚀,样品表面出现腐蚀产物带组成的沟壑形貌。通过图中对比可以发现,阴极面积越大,镁合金的表面腐蚀产物越多,证明铜合金对镁合金的电偶加速效应越大。

表4和图4为典型青岛海洋环境中高强AZ80镁合金暴露腐蚀的平均腐蚀失重数据分析及作图。暴露腐蚀时间越长,样品的腐蚀失重速率越大。样品在失重速率在夏秋季节的变化很大,这是由于此阶段为

气候湿润降雨较多,样品表面腐蚀产物刚形成便很快被雨水冲刷,随即暴露出新的镁合金基体参与腐蚀反应。雨水较少的冬季镁合金腐蚀失重的趋势减缓,这是因为此阶段温湿度相对较低,腐蚀反应速率降低(Yang *et al.*, 2010)。经过计算,不同样品在典型青岛海洋大气环境中高强AZ80镁合金经过12个月的大气暴露试验,平均腐蚀速率为108.1071、133.8929、173.6250g/(m²·a)。

电偶腐蚀加速效应计算根据ASTM G149-97标准,电偶腐蚀效应 γ 通过公式(1)获得。

$$\gamma = \frac{\Delta M_g}{\Delta M_b} - 1, \quad (1)$$

表 4 高强 AZ80Mg/QBe1.7 Cu 电偶对在青岛海洋大气暴露的平均腐蚀失重 (单位: g)
Tab.4 The weight loss of high-strength AZ80Mg/QBe1.7 Cu galvanic couples after exposure in typical marine environment of Qingdao (unit: g)

高强 AZ80 镁合金		1 个月	3 个月	6 个月	9 个月	12 个月
空白对照	样品 1/ M_1	0.1330	0.1691	0.3230	0.4521	0.5998
	样品 2/ M_2	0.1355	0.1721	0.3624	0.4369	0.6110
	平均值/ M_b	0.1343	0.1706	0.3427	0.4445	0.6054
电偶 1 组	样品 1/ M_1	0.1550	0.1964	0.4677	0.5638	0.7258
	样品 2/ M_2	0.1634	0.3874	0.4177	0.5678	0.7738
	平均值/ M_g	0.1592	0.2919	0.4427	0.5658	0.7498
电偶 2 组	样品 1/ M_1	0.3103	0.4731	0.5582	0.6379	0.9517
	样品 2/ M_2	0.3846	0.4426	0.5527	0.9514	0.9929
	平均值/ M_g	0.3475	0.4578	0.5555	0.7947	0.9723

注: M_1 、 M_2 分别表示样品 1 和样品 2 的腐蚀后的质量损失; ΔM_g 表示电偶对的平均腐蚀失重速率, ΔM_b 表示空白对照样品的平均腐蚀失重速率

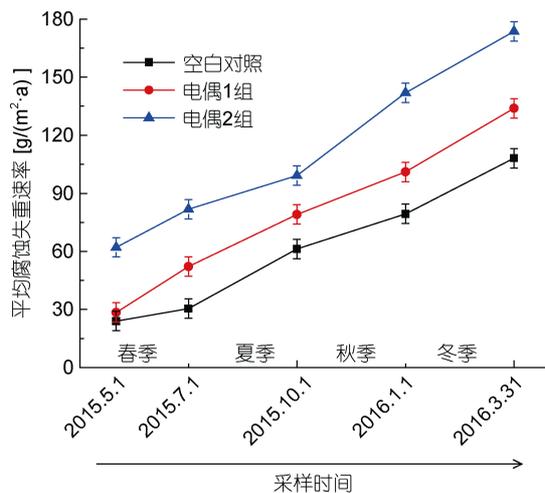


图 4 海洋大气腐蚀后 AZ80 镁合金电偶对样品的平均失重腐蚀速率

Fig.4 The average weight loss in corrosion rate of AZ80 magnesium alloy samples after exposed in marine atmospheric environment

其中, ΔM_g 表示电偶对的平均腐蚀失重速率, ΔM_b 表示空白对照样品的平均腐蚀失重速率。根据 ASTM G149-97 标准, 最终 AZ80 镁合金大气腐蚀样品的电偶加速效应 γ 计算结果如表 5 所示。 γ 呈现先增到后减小的趋势, 说明随着腐蚀时间延长, 高强 AZ80 镁合金腐蚀反应, 由电偶加速效应占主导逐渐变为合

金自身腐蚀占主导。

经过 12 个月海洋大气暴露腐蚀, AZ80 镁合金电偶对和空白对照的腐蚀深度如表 6 所示。空白样品、电偶 1 组和电偶 2 组的年平均腐蚀深度分别为 0.175、0.330、0.315mm/a, 电偶 1 组和 2 组的腐蚀速度比空白样品的腐蚀速度提高了近一倍, 这是由于高强 AZ80 镁合金和铍青铜直接接触, 电偶加速腐蚀效果明显导致。青岛海洋大气环境(Cui *et al*, 2013)的相对湿度较大, 其中的无机盐离子主要是 Cl^- 。 Cl^- 半径小且渗透性高, 阻碍合金表面钝化, 腐蚀反应过程中会形成严重的点蚀, 破坏合金表面腐蚀产物膜; 而且, 一定湿度下 Cl^- 溶于合金表面薄层液膜形成电解质溶液, 增强了电子传输速率。因此, 在典型海洋大气环境中, 与铍青铜直接接触的高强 AZ80 镁合金非常容易形成电偶腐蚀(Jiang *et al*, 2016), 且腐蚀程度是比较严重的。

腐蚀环境直接决定了腐蚀产物的组成。通过 XRD 对高强 AZ80 镁合金腐蚀 12 个月后的腐蚀产物进行分析(图 5)。结果表明, 腐蚀产物构成包括 $Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$ 和 $MgCl_2$ 。青岛海洋大气环境暴露 12 个月, 腐蚀产物中均含有 $MgCl_2$ 。通常由于雨水冲刷的作用, 高溶解度 $MgCl_2$ 在腐蚀产物中含量很少, 难被检测出来。但是青岛海洋大气环境中 Cl^- 较高, 镁合金合金

表 5 高强 AZ80Mg/QBe1.7 Cu 合金电偶对大气腐蚀加速效应(γ)计算
Tab.5 The calculation on accelerated effect (γ) of high-strength AZ80Mg/QBe1.7 Cu galvanic couples

高强 AZ80Mg/QBe1.7 Cu 合金电偶对	1 个月	3 个月	6 个月	9 个月	12 个月
电偶 1 组	0.1854	0.7110	0.2918	0.2728	0.2385
电偶 2 组	1.5875	1.6835	0.6209	0.6878	0.6060

表 6 AZ80 镁合金电偶对大气暴露试验后的平均腐蚀深度(单位: mm/a)
Tab.6 The average corrosion depth of AZ80 magnesium alloy after exposure test (unit: mm/a)

高强 AZ80 镁合金		1 个月	3 个月	6 个月	9 个月	12 个月
空白对照	样品 1	0.040	0.070	0.070	0.140	0.170
	样品 2	0.010	0.030	0.090	0.110	0.180
	平均值	0.025	0.050	0.080	0.125	0.175
电偶 1 组	样品 1	0.020	0.040	0.130	0.260	0.350
	样品 2	0.050	0.020	0.110	0.240	0.310
	平均值	0.035	0.080	0.120	0.250	0.330
电偶 2 组	样品 1	0.030	0.110	0.180	0.280	0.300
	样品 2	0.050	0.090	0.170	0.270	0.330
	平均值	0.040	0.100	0.175	0.275	0.315

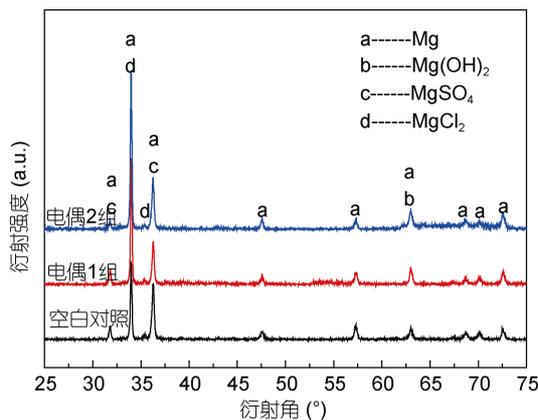


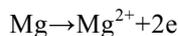
图 5 典型海洋大气暴露试验后 AZ80 镁合金电偶对的腐蚀产物分析

Fig.5 Analysis of corrosion products of AZ80 magnesium alloy after typical marine atmospheric exposure test

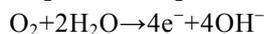
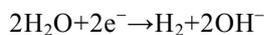
腐蚀严重, 腐蚀产物MgCl₂在基体表面大量形成, 而得以检测。

AZ80镁合金表面形成薄膜电解液后, 开启的电化学腐蚀反应历程 (Zhou *et al.*, 2008)。如下:

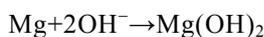
阳极α-Mg溶解:



阴极发生析H和O还原:



腐蚀产物形成:



此外, 由于大气污染的加剧, 青岛大气中存在有SO₂, 在暴晒过程中, 镁合金表面水膜形成后, 大气环境中的SO₂可溶解于薄膜液中直接与Mg(OH)₂反应形成MgSO₃、MgSO₄。而且SO₂的连续溶解还导致使薄液膜PH值降低, 这进一步加速Mg的溶解, 形成了稳定的腐蚀产物Mg₂SO₄。

高强 AZ80 镁合金暴露在青岛海洋大气环境中,

海洋环境中SO₄²⁻、Cl⁻会沉积在样品表面(图 6)。由于SO₄²⁻、Cl⁻的吸湿性很强, 会在镁合金表面形成一层薄液膜, 因此镁合金的海洋大气腐蚀过程, 就是表面薄液膜中的电化学反应。随着镁合金析氢腐蚀反应的进行, AZ80 合金表面会生成 Mg(OH)₂ 薄膜。当青岛海洋大气环境中湿度降低, Mg(OH)₂ 薄膜产生开裂; 当湿度再次上升, 水蒸气会优先在裂纹处凝聚, 环境中的SO₄²⁻、Cl⁻也会在裂纹处优先吸附。Cl⁻的吸附和扩散传输会破坏镁合金表面 Mg(OH)₂ 钝化膜, 加快腐蚀的进行。同时, 由于离子半径较小, 进入镁合金的晶格并代替 H₂O、OH⁻、O²⁻的位置, 降低了腐蚀反应活化能, 从而加速合金基体的腐蚀 (Arrabal *et al.*, 2011)。

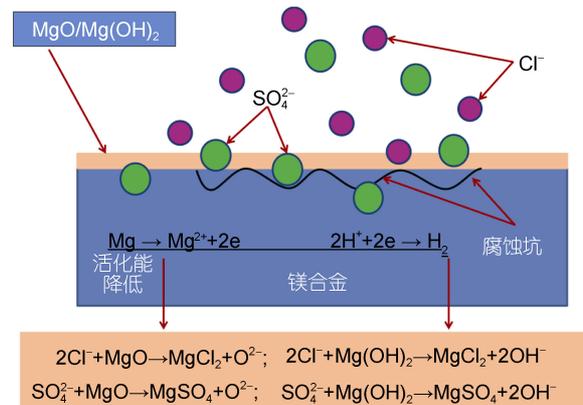


图 6 典型海洋大气环境中高强 AZ80 镁合金的腐蚀机理示意图

Fig.6 Corrosion schematic diagram of AZ80 magnesium alloy in typical marine environment

3 青岛海洋大气主要环境因素与高强 AZ80 镁合金电偶腐蚀关联度分析

大气环境中的气象因素如相对湿度、温度、降

雨、水溶性无机盐、污染物因素等,都会直接影响镁合金的大气腐蚀行为。大气腐蚀不是单一环境因子的叠加,是诸多环境因子综合作用的结果。当湿度使金属表面生成水膜的厚度适于进行电化学反应时,大气腐蚀反应过程得以顺利进行,若环境中溶有较大量的 Cl^- 、 SO_3 和 NO_2 等,则镁合金大气腐蚀会显著加速。青岛为典型的海洋工业大气环境,大气环境中的化学成分众多。暴露实验开始时间是大气腐蚀实验结果分析的重要参数,本文大气电偶腐蚀始于青岛的春季,降水量少,合金电偶对试样表面的润湿时间相对较短,无机盐离子等对大气电偶腐蚀过程影响非常大。

因此,本文通过灰色关联分析法,分析青岛海洋大气主要化学成分与高强AZ80镁合金电偶腐蚀的关联度。典型青岛海洋大气环境中,高强AZ80镁合金的腐蚀失重随暴露时间的变化,其曲线可以由幂函数拟合得到[公式(2)]。

$$C=KT^n, \quad (2)$$

式中, C 是腐蚀失重(g/m^2), T 是暴露时间(month), K 和 n 是常数,且 K 是暴露第1个月的腐蚀失重, n 是腐蚀产物对基体保护能力的量度。当腐蚀产物没有保护性时,通常会得到 n 值接近于1或者大于1,这时腐蚀速率很大程度上由到达材料表面的大气腐蚀剂决定。当腐蚀产物膜具有一定保护性, n 值一般降到0.6或更低。

高强AZ80镁合金电偶对腐蚀12个月后,按公式(2)拟合得到腐蚀动力学参数 K 和 n 。 n 值在接近于1,表明试样的腐蚀失重随暴露时间的变化曲线接近线性,也就是说,试样表面的腐蚀产物膜对基体的保护性较差。不同样品在青岛试验站的 n 值分别为1.1337, 1.1378, 1.0895,这表明随着暴露时间的延长,试样在这种大气环境中的腐蚀速率会不断的加快,试样表面的腐蚀产物对基体根本起不到保护作用,所以试样在这种大气环境中暴露1年后的腐蚀失重非常大。本研究中采用相对变率关联度分析法进行灰色关联分析,将腐蚀深度或腐蚀失重作为母序列,而将环境因素作为子序列,通过计算母序列与子序列之间的关联系数判断两者之间的关联程度,从而为影响腐蚀深度和腐蚀失重的环境因素进行排序。

(1) 首先确定分析数列。确定反映系统行为特征的参考数列(失重速度或腐蚀深度)和影响系统行为的比较数列(实验环境因素)。设参考数列[又称母序列,公式(3)]如下:

$$Y=\{Y(k) \mid k=1, 2, \dots, n\}, \quad (3)$$

式中, Y 为特征的参考数列,即腐蚀速度; k 为比较数列,即实验环境因素。

设比较数列[又称子序列,公式(4)]如下:

$$X_i=\{X_i(k) \mid k=1, 2, \dots, n\}, \quad (4)$$

式中, $i=1, 2, \dots, m$ 。

(2) 变量的无量纲化。由于系统中各因素列中的数据可能因量纲不同,不便于比较,因此在进行灰色关联度分析时,都要进行数据的无量纲化处理,其公式为:

$$x_i(k)=\frac{x_i(k)}{x_i(l)}, \quad (5)$$

式中, $k=1, 2, \dots, n$; $i=0, 1, 2, \dots, m$ 。

(3) 计算关联系数。通过公式(6)计算 $X_0(k)$ 与 $X_i(k)$ 的关联系数

$$\xi_i(k)=\frac{\min_i(\Delta_i(\min))+0.5\max_i(\Delta_i(\max))}{|X_0(k)-X_i(k)|+0.5\max_i(\Delta_i(\max))}, \quad (6)$$

式中, ρ 称为分辨系数。 ρ 越小,分辨力越大。一般 ρ 的取值区间为(0,1),具体取值可视情况而定。当时 $\rho=0.5463$ 时分辨力最好,通常取 $\rho=0.5$ 。

(4) 计算关联度。关联系数是比较数列与参考数列在各个时刻的关联程度值,所以它的数不止一个,而信息过于分散不便于进行整体性比较。因此将各个时刻的关联系数集中为一个值,即求其平均值,作为比较数列与参考数列间关联程度的数量表示,关联度 r_i 计算公式(7)如下:

$$r_i=\frac{1}{n}\sum_{k=1}^n\xi_i(k), k=1, 2, \dots, n. \quad (7)$$

(5) 关联度排序。按照数值大小给关联度排序,如果 $r_1 < r_2$,则参考数列 Y 与比较数列 x_2 更相似。在算出 $X_i(k)$ 序列与 $Y(k)$ 序列的关联系数后,计算各类关联系数的平均值,平均值 r_i 就称为 $Y(k)$ 与 $X_i(k)$ 的关联度。

表7列出了青岛海洋腐蚀试验站点12种海洋大气环境因素月平均值,根据现场暴露试验得到的剥蚀深度或腐蚀失重数据,按照公式(7)可以分别计算和分析它们与海洋大气环境因素之间的关联度。在灰色关联分析中,将海洋大气环境因素作为子序列(表8),将AZ80镁合金样品暴露1—12个月后的平均腐蚀深度和腐蚀失重数据作为母序列(表9),通过计算母序列与子序列之间的关联系数判断他们之间的关联程度,其关联度大小分别代表着海洋大气环境因素对高强AZ80镁合金样品腐蚀深度和腐蚀失重的影响程度。

表7 高强AZ80镁合金腐蚀周期内的青岛海洋大气试验站环境因素

Tab.7 Environmental factors of Qingdao atmospheric corrosion site during the corrosion of high strength AZ80 magnesium alloy

腐蚀周期	瞬时法(mg/m ³)		连续法(mg/100cm ² ·日)				雨水分析(mg/m ³)			自然降尘量(g/cm ² ·月)		
	二氧化硫	氯化氢	二氧化氮	硫化氢	硫酸盐化速率	氨	海盐粒子	pH值	硫酸根	氯离子	水溶性	非水溶性
第1个月	0.0000	0.1017	0.0512	0.0568	0.0524	0.0098	0.1444	4.55	5200	6400	1.2185	6.1175
第2个月	0.0006	0.0554	0.0366	0.0066	0.0746	0.0198	0.1270	6.55	1700	1600	0.3631	2.8747
第3个月	0.0021	0.1174	0.0310	0.0066	0.0485	0.0200	0.1534	5.33	1100	3900	2.4669	1.5766
第4个月	0.0012	0.0350	0.0217	0.0149	0.0505	0.0198	0.2086	6.21	5400	19100	1.6562	0.4874
第5个月	0.0006	0.5046	0.0644	0.0101	0.0357	0.0200	0.0770	5.83	3100	8800	1.4871	0.4576
第6个月	0.0000	0.0767	0.0388	0.0328	0.0524	0.0082	0.3048	4.29	3700	6500	1.2931	0.4725
第7个月	0.0031	0.0716	0.0541	0.0074	0.0466	0.0109	0.1345	4.12	9500	5100	1.4871	1.1290
第8个月	0.0040	0.1623	0.0587	0.0227	0.1466	0.0066	0.3189	5.01	8900	10400	1.1125	2.0233
第9个月	0.0039	0.0692	0.1277	0.0498	0.1627	0.0109	0.1641	4.01	9600	12100	0.6068	2.0292
第10个月	0.0011	0.0278	0.0671	0.0350	0.1767	0.0056	0.0470	4.52	8600	8400	0.3332	2.0591
第11个月	0.0000	0.0473	0.0494	0.0131	0.1074	0.0113	0.0857	5.41	8100	9100	0.6068	2.0292
第12个月	0.0038	0.0538	0.0325	0.0210	0.0932	0.0133	0.1076	5.66	6200	8100	0.9748	2.4271

表8 典型海洋大气环境因素原始数据子序列

Tab.8 Subseries of original data on typical marine atmospheric environmental factors

腐蚀周期	海洋环境因素原始数据子序列											
	二氧化硫	氯化氢	二氧化氮	硫化氢	硫酸盐化速率	氨	海盐粒子	pH值	硫酸根	氯离子	水溶性	非水溶性
1个月	0	0.1017	0.0512	0.0568	0.0524	0.0098	0.1444	4.55	5200	6400	1.2185	6.1175
3个月	0.0027	0.2745	0.1188	0.0700	0.1755	0.0496	0.4248	16.43	8000	11900	4.0485	10.5688
6个月	0.0045	0.8908	0.2437	0.1278	0.3141	0.0976	1.0152	32.76	20200	46300	8.4849	11.9863
9个月	0.0155	1.1939	0.4842	0.2077	0.6700	0.1260	1.6327	45.90	48200	73900	11.6913	17.1678
12个月	0.0204	1.3228	0.6332	0.2768	1.0473	0.1562	1.8730	61.49	71100	99500	13.6061	23.6832
总和	0.0431	3.7837	1.5311	0.7391	2.2593	0.4392	5.0901	161.13	152700	238000	39.0493	69.5236
平均值	0.0086	0.7567	0.3062	0.1478	0.4518	0.0878	1.0180	32.226	30540	47600	7.8098	13.9047

表9 平均腐蚀速率和腐蚀深度原始数据母序列

Tab.9 The master sequences of original data of the average corrosion rate and corrosion depth

周期	空白对照		电偶1组		电偶2组	
	腐蚀速率	腐蚀深度	腐蚀速率	腐蚀深度	腐蚀速率	腐蚀深度
1个月	0.1343	0.025	0.1592	0.035	0.3475	0.040
3个月	0.1706	0.050	0.2919	0.080	0.4578	0.100
6个月	0.3427	0.080	0.4427	0.120	0.5555	0.175
9个月	0.4445	0.125	0.5658	0.250	0.7947	0.275
12个月	0.6054	0.175	0.7498	0.330	0.9723	0.315
总和	1.6975	0.455	2.2094	0.815	3.1278	0.905
平均值	0.3395	0.091	0.4419	0.163	0.6256	0.181

按照上文第(4)和(5)步进行关联度计算和排序,结果如表10所示。表10列出了典型海洋大气环境因素与高强AZ80镁合金空白对照、电偶腐蚀样品腐蚀深度、腐蚀失重之间的关联度及其影响顺序。从其中关联度排序中看出,典型海洋大气环境因素中对空白对照样品的腐蚀失重影响的前三位的顺序分别

为: SO_4^{2-} > 非水溶性 > 硫酸盐转化率; 典型海洋大气环境因素对电偶1组样品的腐蚀失重影响的前三位的顺序分别为: SO_2 > 硫酸盐转化率 > NO_2 ; 典型海洋大气环境因素对电偶2组样品的腐蚀失重影响前三位的顺序分别为: 水溶性降尘 > SO_2 > NH_3 。可以看出,由于镀青铜紧固件的尺寸不同,电偶对的

表 10 典型海洋大气环境因素与 AZ80 镁合金电偶对腐蚀的关联度及其影响顺序

Tab.10 Correlation degree and order of typical marine atmospheric environmental factors for AZ80 Mg galvanic couples

海洋大气 环境因素	空白对照				电偶 1 组($\Phi=1\text{cm}$)				电偶 2 组($\Phi=2\text{cm}$)			
	平均失重速率		平均腐蚀深度		平均失重速率		平均腐蚀深度		平均失重速率		平均腐蚀深度	
	关联度	排序	关联度	排序	关联度	排序	关联度	排序	关联度	排序	关联度	排序
SO ₂ (mg/m ³)	0.6966	5	0.8221	2	0.8596	1	0.8577	2	0.8399	3	0.8285	1
HCl (mg/m ³)	0.6057	11	0.8443	1	0.6095	7	0.7139	9	0.7855	5	0.6038	12
NO ₂ (mg/100cm ² ·d)	0.7273	4	0.7888	5	0.8504	2	0.8761	1	0.6379	10	0.7439	4
H ₂ S (mg/100cm ² ·d)	0.6455	8	0.6829	8	0.5806	9	0.5577	12	0.5988	12	0.8199	2
硫酸盐化速率	0.7388	3	0.8074	3	0.8372	3	0.7790	4	0.7922	4	0.7001	6
氨(mg/100cm ² ·d)	0.6437	10	0.6184	11	0.8211	4	0.7755	5	0.8609	2	0.6314	10
海盐粒子	0.6453	9	0.8053	4	0.5474	11	0.8235	3	0.6685	9	0.6763	7
pH 值	0.6876	6	0.6587	9	0.5466	12	0.6764	10	0.7701	8	0.7860	3
SO ₄ ²⁻ (mg/m ³)	0.8602	1	0.7232	7	0.7674	5	0.7625	6	0.7844	6	0.7065	5
Cl ⁻ (mg/m ³)	0.5640	12	0.7777	6	0.5614	10	0.6433	11	0.6124	11	0.6567	8
水溶性降尘	0.6703	7	0.6212	10	0.6748	6	0.7305	7	0.8935	1	0.6488	9
非水溶性	0.7512	2	0.5507	12	0.5969	8	0.7253	8	0.7735	7	0.6311	11

阴阳极面积比不同, 电偶腐蚀效应不同。在海洋腐蚀环境因素和电偶腐蚀效应的协同作用下, 导致 AZ80 镁合金样品的腐蚀失重速率和腐蚀深度也不尽相同。对比电偶对 2 组和 1 组, 唯一的差别是电偶对的面积比, 但决定镁合金腐蚀速度的大气成分完全不同, 相关机制会在未来工作中详细研究。

4 结论

(1) 在高盐、高湿的海洋环境中, 镁合金与电位更正的 QBe1.7 铍青铜偶接后, 极易发生电偶腐蚀。电位相对更负的高强 AZ80 镁合金, 作为电偶腐蚀的阳极被加速溶解。高强 AZ80 镁合金电偶腐蚀样品经过 12 个月青岛海洋大气暴露试验, 空白组、电偶 1 组和电偶 2 组的平均腐蚀速率分别为 108.1071、133.8929、173.6250g/(m²·a)。电偶对表面的主要腐蚀产物为: Mg(OH)₂、MgSO₄ 和 MgCl₂。空白样品、电偶 1 组和电偶 2 组边部平均腐蚀深度分别为: 0.170、0.200、0.285mm/a; 中部年平均腐蚀深度分别为: 0.175、0.330、0.315mm/a。样品中部腐蚀深度最大, 边部腐蚀深度则相对较小。

(2) 本研究通过灰色关联计算分析得知, 铍青铜紧固件的尺寸差异, 由于环境因素和电偶腐蚀效应的协同作用, 导致 AZ80 镁合金的平均腐蚀失重速率和平均腐蚀深度均有差别。按公式 $C=KT^n$ 拟合得到的腐蚀动力学参数 K 和 n 。不同样品在青岛试验站的 n 值分别为 1.1337、1.1378、1.0895, 表明随着暴露时间的延长, 试样在海洋大气环境中的腐蚀速率会不断加快, 试样表面的腐蚀产物对基体根本起不到保护作用。青岛海洋大气腐蚀站点的环境因

素与 AZ80 镁合金腐蚀深度和腐蚀失重之间的关联度结果表明: 海洋大气环境因素对空白样品腐蚀失重影响前三位分别为: SO₄²⁻ > 非水溶性 > 硫酸盐转化率; 对电偶 1 组样品影响前三位分别为: SO₂ > 硫酸盐转化率 > NO₂; 对电偶 2 组样品影响前三位分别为: 水溶性降尘 > SO₂ > NH₃。对比电偶对 2 组和 1 组, 唯一的差别是电偶对的面积比, 但决定镁合金腐蚀速度的大气成分完全不同, 相关机制会在未来工作中详细研究。

参 考 文 献

- 石国梁, 张 奎, 李兴刚等, 2013. AZ80 镁合金挤压方棒心部和表层的组织和力学性能. 特种铸造及有色合金, 33(11): 999—1002
- 刘 正, 张 奎, 曾小勤等, 2002. 镁基轻质合金理论基础及其应用. 北京: 机械工业出版社
- 李晓刚, 2012. 我国材料自然环境腐蚀研究进展与展望. 中国科学基金, (5): 257—263
- 宋光铃, 2006. 镁合金腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社
- 张继心, 张 巍, 李久青等, 2006. 镁合金在大气环境中的电偶腐蚀. 北京科技大学学报, 28(5): 454—460
- 郑弃非, 曹莉亚, 2004. 镁合金的大气腐蚀试验研究. 稀有金属, 28(1): 101—103
- 贾志军, 赵泉林, 董超芳等, 2009. 主成分分析法综合评价我国 13 个大气腐蚀站点的气候因素. 中国腐蚀与防护学报, 29(5): 388—393
- 郭初蕾, 郑弃非, 赵月红等, 2013. AZ31 镁合金在海洋大气环境中的腐蚀行为. 稀有金属, 37(1): 21—26
- 董超芳, 肖 葵, 李久青等, 2005. AM60 镁合金与铜合金及铝合金偶接后的大气腐蚀行为. 中国有色金属学报, 15(12): 1938—1944
- Arrabal R, Pardo A, Merino M C *et al*, 2011. Corrosion behaviour of Mg/Al alloys in high humidity atmospheres. Materials and Corrosion, 62(4): 326—334
- Cui Z Y, Li X G, Xiao K *et al*, 2013. Atmospheric Corrosion of

- Field-exposed AZ31 Magnesium in a Tropical Marine Environment. *Corrosion Science*, 76: 243—256
- Friedrich H E, Mordike B L, 2006. *Magnesium Technology*. Berlin: Springer, 189—194
- Jiang Q T, Ma X M, Li Y T *et al*, 2016. Corrosion behaviour of AZ80 Mg/beryllium-bronze-alloy galvanic couples in typical marine environment. *Materials Science and Technology*, 32(15): 1163—1168
- Jiang Q T, Zhang K, Li X G *et al*, 2013. The corrosion behaviors of Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr alloy under (NH₄)₂SO₄, NaCl and Ca(NO₃)₂ salts spray condition. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(3): 230—234
- Jiang Q T, Zhang K, Li X G *et al*, 2015. Research on atmospheric galvanic corrosion of EW75, ZK60, and AZ80 magnesium alloys coupled with beryllium bronze in typical land environment. In: *The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*. Korea, Jeju, 162—168
- Jönsson M, Persson D, Leygraf C, 2008. Atmospheric corrosion of field-exposed magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*, 50(5): 1406—1413
- Yang L J, Li Y F, Wei Y H *et al*, 2010. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ91D Mg alloys in a polluted environment. *Corrosion Science*, 52(6): 2188—2196
- Zhou W Q, Shan D Y, Han E H *et al*, 2008. Initial corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in simulating acid rain under wet-dry cyclic condition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 Suppl 1: S334—S338

THE GALVANIC CORROSION OF HIGH-STRENGTH AZ80 Mg ALLOYS IN TYPICAL MARINE ENVIRONMENT

JIANG Quan-Tong^{1,2,3}, YANG Li-Hui^{1,2,3}, LU Dong-Zhu^{1,2,3}, ZHANG Jie^{1,2,3},
DUAN Ji-Zhou^{1,2,3}, HOU Bao-Rong^{1,2,3}

(1. CAS Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract Magnesium alloys are the lightest metallic materials, featuring excellent properties, such as high specific strength, high specific stiffness, good creep resistance, excellent damping performance, and high heat-conductivity. Due to the requirement of lightweight, magnesium alloys have been widely used in the transportation, weapon manufacture, and aerospace fields. With the rapid development of ocean exploration in the world, magnesium structural materials are gradually served in typical marine environments. To extend the life of Mg alloy, the galvanic corrosion property of high-strength AZ80 alloys were studied. Results show that the weight loss rate of the AZ80 galvanic couple (diameter=2cm) was the highest, while that of the blank control sample was the lowest. With the prolonging of exposure periods, the weight loss rate increased. However, the galvanic acceleration effect firstly increased, and then decreased. The corrosion behavior of AZ80Mg/QBe1.7 Cu alloy galvanic couples in typical marine environment was investigated. The high strength AZ80 magnesium alloy blank sample, diameter=1cm, diameter=2cm galvanic couple corroded in the atmospheric environment after 12 months, the average corrosion rate is 108.1071, 133.8929, and 173.6250g/(m²·a), respectively. The corrosion products were consisted of mainly Mg(OH)₂, MgSO₄, and MgCl₂. The depth of blank sample, diameter=1cm, diameter=2cm galvanic couples was 0.175, 0.330, and 0.315mm/a, respectively. The corrosion depths in the center were larger than the edge. This was because that beryllium copper bar was near the center of AZ80 Mg alloy, which accelerated the corrosion process. Galvanic current range was limited, so the corrosion degree of edge was mainly caused by self-corrosion of Mg alloy. The corrosion kinetic parameter of different samples was 1.1337, 1.1378, and 1.0895, respectively. With the prolonging of exposure periods, the corrosion rate increased, the corrosion products did not protect the Mg alloy. The correlation between the atmospheric pollutants and corrosion depth (weight loss rate) was calculated by grey correlation analysis method. The correlation order between atmospheric pollutants and weight loss rate of the blank control sample was: SO₄²⁻ > water-insoluble > sulfate conversion rate. The correlation order between atmospheric pollutants and weight loss rate of the sample (diameter=1cm) was: sulfate conversion > SO₂ > NO₂; that of the sample (diameter=2cm) was: water-soluble dust > NH₃ > SO₂. The only difference between the galvanic couples was the contact area. However, the atmospheric composition that determines the corrosion rate of magnesium alloy was completely different. Therefore, the relevant mechanism will be studied in detail in our future work.

Key words typical marine environment; high-strength AZ80 magnesium alloy; galvanic corrosion