

杂质含量对 ZM5 合金铸件耐腐蚀性能的影响

刘春霞, 成亚丁, 黄 进, 虞 强

(中国航发南方工业有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 研究了相同工艺条件下Cu、Fe、Ni杂质含量对ZM5合金铸件耐腐蚀性能的影响。在5%的氯化钠溶液中测试了不同杂质含量的ZM5合金铸件的腐蚀速率, 同时观察了铸件表面的腐蚀形貌。结果表明: Cu、Fe和Ni三种杂质元素含量对ZM5合金铸件抗腐蚀性具有较大影响; 随着三种杂质元素含量的增加, 铸件的腐蚀速率增加。将Cu元素含量控制在0.015%以下, Fe元素含量控制在0.005%以下, Ni元素含量控制在0.001%以下, 可以保证ZM5合金铸件具有较高的耐腐蚀性能, 随着Cu、Fe、Ni等杂质含量的减少, 铸件腐蚀速率降低, 耐腐蚀性能提高。

关键词: ZM5合金; 杂质; 铸件基体; 腐蚀速率; 耐腐蚀性能

由于具有密度小、比强度和比刚度高等一系列优点, 镁合金在航空装备制造领域的应用日益增多, 但因其耐腐蚀能力较差, 在航空领域应用受到一定的限制。特别是应用于海洋环境的航空装备用部件, 对部件在海洋环境下的耐蚀性能要求较高, 而如何提高镁合金铸件基体耐蚀性能, 是着重解决的关键技术之一。

某发动机在执行海上飞行任务或在海洋环境下使用时, 各部件均有不同程度的腐蚀现象。应某发动机“三防”工艺方案要求, 着重选取ZM5合金铸件, 研究了杂质元素含量对铸件本体耐腐蚀性能的影响, 为提高某发动机“三防”性能提供支撑。

1 试验方法

在相同的工艺条件下共浇注9个铸件试样, 编号为1[#]~9[#] (表1), 分成三组, 其中1[#]~3[#]为一组, 不同Ni含量 (0.001%、0.005%、0.01%), Cu和Fe含量分别控制在HB7780高纯度ZM5合金上限要求 (Cu: 0.015%, Fe: 0.005%); 4[#]~6[#]为一组, 不同Fe含量 (0.005%、0.04%、0.08%), Cu和Ni含量分别控制在HB7780高纯度ZM5合金上限要求 (Cu: 0.015%, Ni: 0.001%); 7[#]~9[#]为一组, 不同Cu含量 (0.015%、0.06%、0.1%), Fe和Ni含量分别控制在HB7780高纯度ZM5合金上限要求 (0.0015% Fe, 0.001% Ni), 其余主要元素基本相同。将9个铸件进行切片加工成小试样, 置于盐溶液为5%的氯化钠盐雾箱中 (图1) 试验。本试验共7个周期, 每24 h为一个周期, 即试样每进行24 h盐雾试验后, 取出试样并浸泡到去腐蚀产物溶液中1~2 min, 轻轻来回摆动试样以将腐蚀产物清除干净。浸泡后, 在室温下用流动水冲洗试样, 干燥后称重, 计算9个试样的腐蚀速率, 并对比Cu、Fe、Ni杂质含量对铸件腐蚀速率的影响。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀后表面状态

图2是经过168 h后9个试样的表面腐蚀情况。从图可以看出, 杂质含量较少的1[#]、4[#]、7[#]试样表面腐蚀情况好于3[#]、6[#]和9[#]试样。

作者简介:

刘春霞 (1987-), 女, 工程师, 主要从事航空发动机铝镁合金有色铸造以及技术管理工作。

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2020) 08-0845-04

收稿日期:

2020-07-07 收到初稿,

2020-07-21 收到修订稿。

2.2 腐蚀速率

本文腐蚀速率采用如下计算方法：每24 h为一个周期，即试样每进行24 h盐雾试验后，去除腐蚀产物并干燥称重，按如下公式计算每个试样的腐蚀速率：

$$V = (W_1 - W_2) / (t \cdot s) \quad (1)$$

式中：V为腐蚀速率，单位为 $\text{g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ； W_1 为未腐蚀前的重量，单位为g； W_2 为经腐蚀并去除表面产物后的重量，单位为g； t 为腐蚀时间，单位为h； s 为试样的表面积，单位为 cm^2 。

图3是不同Cu元素含量条件下，7[#]（0.015%Cu）、8[#]（0.06%Cu）、9[#]（0.1%Cu）三个试样168 h内的腐蚀速率变化情况。从图中可以看出，随着Cu元素含量的增加，腐蚀速率呈上升趋势，其中，Cu元素含量最低的7[#]试样其平均腐蚀速率为 $0.092 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ，Cu元素含量最高的9[#]试样其平均腐蚀速率为 $1.924 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。

图4是不同Fe元素含量条件下，4[#]（0.005%Fe）、5[#]（0.04%Fe）、6[#]（0.08%Fe）三个试样168 h内的腐蚀速率变化情况。从图中可以看出，随着Fe元素含量的增加，腐蚀速率呈上升趋势。其中，Fe元素含量最低的4[#]试样其平均腐蚀速率为 $0.171 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ，Fe元素含量最高的6[#]试样其平均腐蚀速率为 $2.432 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。

图5是不同Ni元素含量条件下，1[#]（0.001%Ni）、2[#]（含0.005%Ni）、3[#]（0.01%Ni）三个试样168 h内的腐蚀速率变化情况。从图中可以看出，随着Ni元素含量的增加，腐蚀速率呈上升趋势。其中，Ni元素含量最低的1[#]试样其平均腐蚀速率为 $0.1691 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ，Ni元素含量最高的5[#]试样其平均腐蚀速率为 $1.833 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。

2.3 分析与讨论

从上述试样表面腐蚀情况和腐蚀速率检测结果中可以看出，ZM5合金中Cu、Fe、Ni等杂质元素含量对铸件腐蚀倾向具有较大影响。随着三种杂质元素含量的不断增加，铸件试样表面呈现出由分散的点状腐蚀形貌到整个表面点状腐蚀甚至出现局部剥落的现象。这主要是由于镁的化学性质十分活泼，在NaCl水溶液中，镁与其他金属存在较大的电位差而产生原电池腐蚀，且Cl⁻的存在会形成氯盐，造成镁合金表面钝化薄膜的局部破坏，从而发生镁合金的点状腐蚀。随着局部腐蚀区域的扩大，则可导致镁合金晶粒的剥落，造成Mg的快速腐蚀。其次镁合金中的第二相或杂质与富镁相分别作为微电偶腐蚀的阴极相和阳极相，形成电偶对，产生电偶流，即为电偶腐蚀。

不同的元素对于镁合金腐蚀性能的影响各不相同，有些元素的加入有利于提高镁合金的耐腐蚀性

表1 在9个ZM5试样中Cu、Fe、Ni元素含量
Table1 The content of Cu, Fe and Ni elements
in 1[#]-9[#] ZM5 samples

序号	Cu	Fe	Ni	$w_B/\%$
1 [#]	0.015	0.005	0.001	
2 [#]	0.015	0.005	0.005	
3 [#]	0.015	0.005	0.01	
4 [#]	0.01	0.005	0.001	
5 [#]	0.01	0.04	0.001	
6 [#]	0.01	0.08	0.001	
7 [#]	0.015	0.005	0.001	
8 [#]	0.06	0.005	0.001	
9 [#]	0.100	0.005	0.001	



图1 试样在氯化钠盐雾箱中的放置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of samples placement in NaCl salt spray box

能，然而一些杂质元素的存在会严重降低镁合金的耐腐蚀性能。在相同工艺条件下，从Cu、Fe和Ni杂质元素含量对ZM5合金铸件基体的腐蚀速率的影响规律发现（图3-图5），在5%NaCl溶液中，Cu、Fe和Ni的存在会加速ZM5镁合金铸件基体的腐蚀，且随着三种杂质含量的增加，ZM5合金铸件腐蚀速率明显增加，腐蚀速率与腐蚀时间长短有关，初期腐蚀速率最大，后期腐蚀速率逐渐趋于平缓。且从腐蚀速率曲线图可看出，当表1中三种杂质元素含量处于最小值时，ZM5合金铸件基体腐蚀最轻微，腐蚀速率最缓慢，但当某种杂质元素或多个元素处于表1中最大值时，ZM5合金铸件基体腐蚀最为严重，腐蚀速率大幅上升。有研究表明，Cu、Fe和Ni是影响镁合金耐腐蚀性能的主要元素，因此研究者给出了在一定镁合金铸件中这3种元素的允许极限值，如Froats等^[1]给出了NaCl溶液中镁合金的杂质元素允许的极限： $\text{Fe} \leq 0.032 \times \text{Mn}\%$ 、 $\text{Ni} \leq 0.001\%$ 、 $\text{Cu} \leq 0.04\%$ 。当Fe含量超过0.017%时，其对于镁合金的腐蚀速率有严重的影响^[2]，由Fe造成腐蚀速率增加的原因主要是Fe与镁基体形成电偶对。Ni对

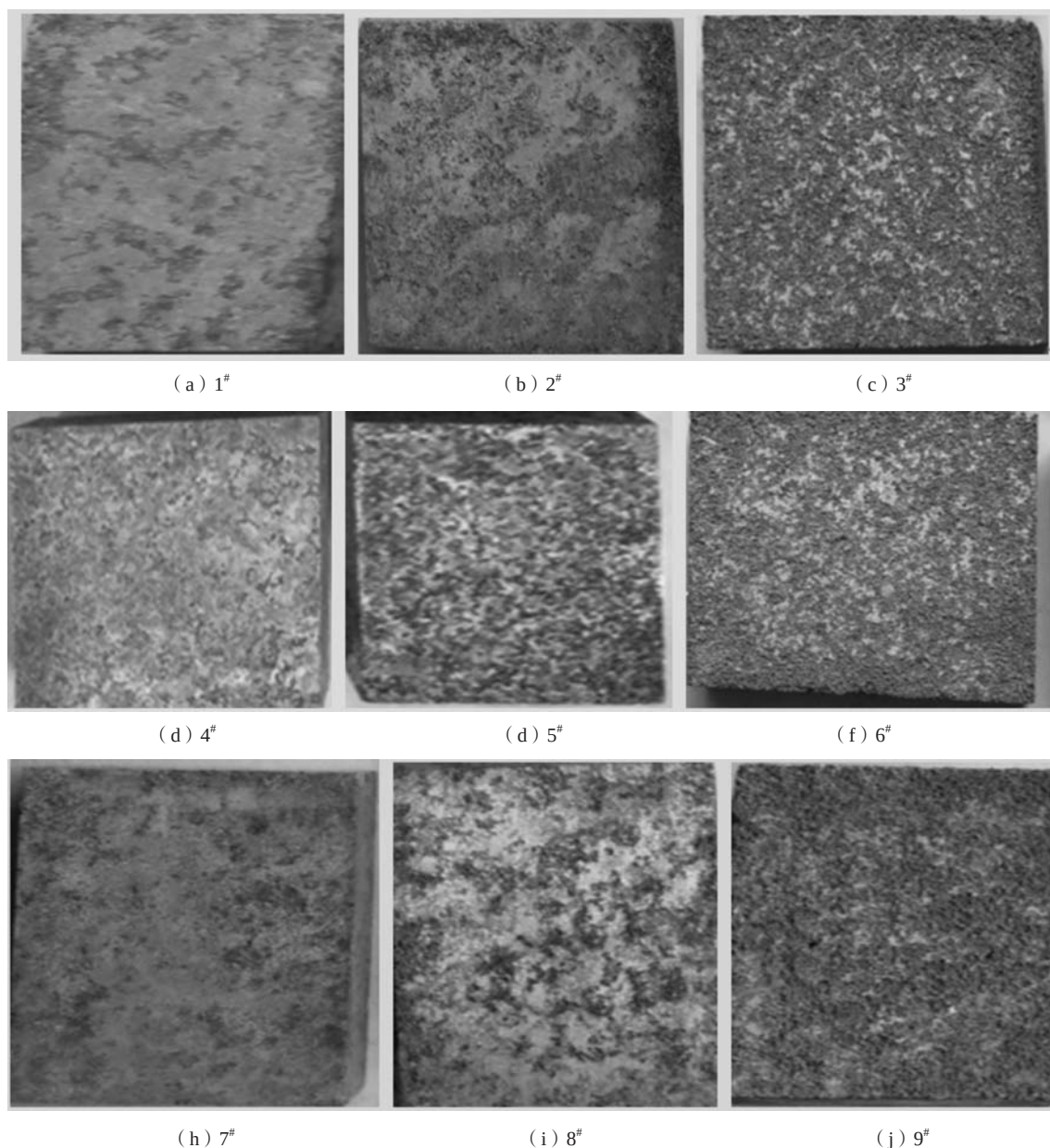


图2 经过168 h后9组试样表面腐蚀情况

Fig. 2 The surface morphologies of 1-9# samples after corrosion for 168 h

于镁合金腐蚀速率的影响远大于Fe，因此Ni的允许极限值更低^[3]。由于Ni在镁合金中的固溶度较低，当在镁合金熔炼过程中加入Ni元素时，Ni以独立的相存在于镁合金中。少量的Cu常与镁形成金属间化合物，以网状形式分布于晶界，能够有效提高镁合金蠕变强度，但是加速了镁合金的腐蚀。

为了提高镁合金铸件基体的耐腐蚀性，必须从原材料、熔炼等环节严格控制Cu、Fe和Ni这些杂质元素的含量。镁合金在不同条件下腐蚀形态和机理均有区别，在复杂的外界环境下，研究镁合金腐蚀机理非常必要，必须突破镁合金防腐关键技术，为航空领域镁合金铸件的应用提供有力数据基础。

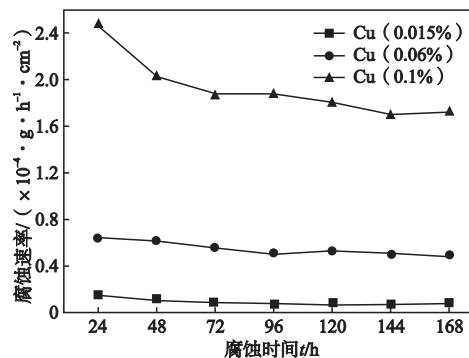


图3 不同Cu元素含量的3个试样168 h内腐蚀速率变化趋势图

Fig. 3 Variation trend of corrosion rate with exposure time in 168 h for three samples with different amounts of Cu

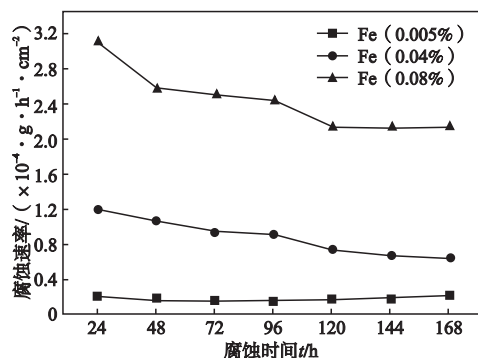


图4 不同Fe元素含量的三个试样168 h内腐蚀速率变化

Fig. 4 Variation of corrosion rate with exposure time in 168 h for three samples with different amounts of Fe

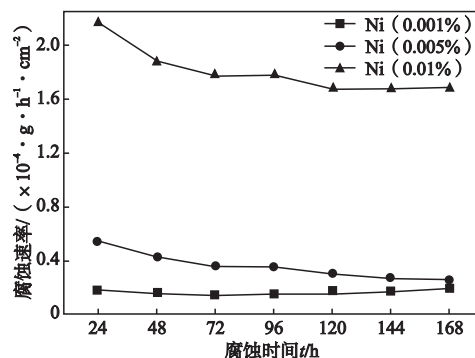


图5 不同Ni元素含量三组试样168 h内腐蚀速率变化

Fig. 5 Variation of corrosion rate with exposure time in 168 h for three samples with different amounts of Ni

3 结论

(1) Cu、Fe和Ni三种杂质元素含量对ZM5合金铸件腐蚀倾向具有较大影响,随着三种杂质元素含量的增加,ZM5合金铸件具有更大的腐蚀倾向。

(2) 在5%的NaCl盐雾中,ZM5合金铸件的腐蚀速率随着时间的推移趋于平缓。

(3) 将Cu元素含量控制在0.015%以下,Fe元素含量控制在0.005%以下,Ni元素含量控制在0.001%以下,可以保证ZM5合金铸件具有较高的耐腐蚀性能,更能适应海洋工作环境。

参考文献:

- [1] FROATS A, AUNE T K, UNSWORTH W. ASM Handbook, corrosion of magnesium and magnesium alloys, corrosion [M]. Ohio: Material Park: ASM International, 1987.
- [2] AKAVIPAT S, HALE E B, HABERMANN C E, et al. Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium [J]. Mater. Sci. Eng., 1984, A69: 311.
- [3] 闵学刚,孙扬善,杜温文,等. Ca、Si和RE对AZ91合金的组织 and 性能的影响 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2002, 32(3): 409.

Effect of Impurity Content on Corrosion Resistance of ZM5 Alloy Castings

LIU Chun-xia, CHENG Ya-ding, HUANG Jin, YU Qiang

(China Aero Engine South Industry Co., Ltd., Zhuzhou 412000, Hunan, China)

Abstract:

The paper presents a study on the effects of Fe, Cu, Ni impurity content on the corrosion resistance of cast ZM5 alloy samples with the same process conditions. The corrosion rates of ZM5 alloy casting samples with different amounts of impurity element were measured in 5% sodium chloride solution, respectively, and their surface corrosion morphologies were observed. The results show that Fe, Cu, Ni impurity elements have a great influence on the corrosion resistance of ZM5 alloy casting samples and with an increase in the content of impurity elements, the corrosion rate of samples also increases. The samples have better corrosion resistance when the $Cu \leq 0.015\%$, $Fe \leq 0.005\%$ and $Ni \leq 0.001\%$.

Key words:

ZM5 Alloy; impurity; casting matrix; corrosion rate; corrosion resistance