



阳极氧化 6061 铝合金在工业海洋大气环境 长周期暴晒时的腐蚀行为

赵起越¹, 贾志浩¹, 赵晋斌^{2,3}, 黄运华¹, 程学群¹, 李晓刚¹

1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;
2. 南京钢铁股份有限公司, 南京 211500;
3. 江苏省高端钢铁材料重点实验室, 南京 211500)

摘要:在青岛工业海洋大气环境中对硫酸及硼硫酸阳极氧化处理的 6061 铝合金进行 5 a 的长周期大气暴晒实验, 通过表面截面形貌观察、质量损失分析、腐蚀产物分析、力学性能检测和断口分析等方法, 研究两种阳极氧化处理对 6061 铝合金长期腐蚀行为的影响规律及机理。结果表明: 经 5 a 大气暴晒试验后, 表面阳极氧化处理能显著降低 6061 铝合金的平均腐蚀速率及力学性能损失, 且硫酸阳极氧化的效果更明显; 与裸材相比, 硫酸和硼硫酸阳极氧化后 5 a 暴晒试验的平均腐蚀速率分别下降了 70.2% 和 45.4%, 屈服强度损失率分别下降了 69.5% 和 11.0%, 伸长率损失率分别下降了 71.8% 和 41.0%。青岛工业海洋大气环境中高浓度的 Cl^- 会对 6061 铝合金表面的氧化膜侵蚀破坏, 穿透氧化膜引起点蚀。当点蚀发生在晶界处时, 引发了晶间腐蚀; 环境中的硫化物伴随着腐蚀介质可深入到晶界区域, 加剧了沿晶裂纹的扩展。阳极氧化膜对 Cl^- 的侵蚀有较强的阻挡作用, 且硫酸阳极氧化膜的阻挡作用更好, 能有效地抑制晶间腐蚀的萌生和扩展, 进而减小了 6061 铝合金强度及塑性的损失, 使得硫酸阳极氧化 6061 铝合金具有较好的强度和伸长率。

关键词: 工业海洋大气环境; 阳极氧化 6061 铝合金; 点蚀; 晶间腐蚀; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1249-14

中图分类号: TG172

文献标志码: A

铝合金由于具有低密度、高导电性、强耐蚀性和良好的力学性能等特点, 广泛应用于航空航天、汽车、电子和船舶工业等领域^[1-2]。其中, 6061 铝合金属于 Al-Mg-Si 系铝合金具有极佳的加工性能、优良的焊接性能以及耐蚀性能, 在航空航天领域用于制作飞机蒙皮、机身框架、大梁、旋翼及起落架支柱等重要结构^[3-5]。在 6061 铝合金的实际应用过程中, 常对其进行阳极氧化处理, 以提高其耐蚀性^[6], 其中硫酸阳极氧化和硼硫酸阳极氧化是应用较为广泛的两种技术。硫酸阳极氧化膜形成的膜层孔隙率较高(10%~15%), 吸附性好, 膜层较厚, 耐磨耐蚀性能好^[7], 由于其电解液成分简单、操作方便、生产成本低, 因此, 得到普遍的应用^[8]。硼硫酸阳极氧化技术成功避免了铬酸阳极氧化造成的环境污染和对基体疲劳强度的影响等问题, 是一种典型的具有优良性能的经济环保工艺^[9-10]。

由于飞机服役范围广, 面临的腐蚀环境复杂, 特

别是在高盐高湿的工业污染海洋大气环境下^[11], 其所用金属材料在该大气环境下的腐蚀过程及机理一直是研究的热点^[12-15], 但对于硫酸和硼硫酸阳极氧化的 6061 铝合金在海洋大气环境中的长周期腐蚀行为研究却开展较少, 我国大型运输机和干线飞机制造急需相应的数据^[16-17]。本文作者以青岛工业海洋大气环境为腐蚀试验条件, 对比研究 6061 铝合金裸材、经硫酸和硼硫酸阳极氧化处理的 6061 铝合金的长周期腐蚀行为、规律及机理, 为航空铝合金的选用及表面处理方式提供了参考。

1 实验

1.1 实验材料

实验用 6061 铝合金, 系 Al-Mg-Si 铝合金, 主要化学成分见表 1。将试样切成 10 mm×10 mm×3 mm

表1 6061 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy (mass fraction, %)

Mg	Si	Cu	Cr	Fe
0.99	0.50	0.21	0.14	0.32
Mn	Zn	Ti	Al	
0.11	0.0082	0.021	Bal	

的片状试样,经 60~2000 号水砂纸逐级打磨后,对试样进行机械抛光,然后用去离子水、丙酮清洗,去除表面的油污,之后在扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250)下观察 6061 铝合金中的第二相的分布。机械抛光后的试样经 Keller 试剂(1 mL HF+1.5 mL HCl+2.5 mL HNO₃+95 mL H₂O)侵蚀后使用 KEYENCE VHX2000 型体式显微镜观察其金相组织。6061 铝合金内部的组织结构及析出相分布通过透射电子显微镜(TEM)进一步观察,切取 500 μm 厚的方片,将试样磨薄至 50 μm

左右,经过离子减薄将试样制备成 d 3 mm 的透射试样。

图 1(a)所示为 6061 铝合金在光学显微镜下的金相组织,6061 铝合金的晶粒大小为 20~200 μm,且其组织中含有大量的第二相,第二相的分布具有明显的规律性,沿轧制方向分布。结合 EDS 分析可知,其主要的第二相为 Al-Fe-Si 和 Mg₂Si 等。第二相中大量形状各异的白亮部分为 Al-Fe-Si 金属间化合物,它们在组织中沿轧制方向分布,大小在 2~10 μm,以长条状居多;黑色灰色部分为 6061 铝合金主要强化相 Mg₂Si,以块状形式分布于基体中,其含量相对较少,尺寸为 5~20 μm。进一步使用 TEM 像对 6061 铝合金内部的析出相进行分析,其结果如图 2 所示。由图 2 可知,铝合金内部存在大量的析出相,析出相主要为尺寸较大的 Al-Fe-Si 析出相及尺寸较小的含 Cu 的 Q 相 (Al₄Cu₂Mg₈Si₇)。

将 6061 铝合金试样加工成平板试样和拉伸试样

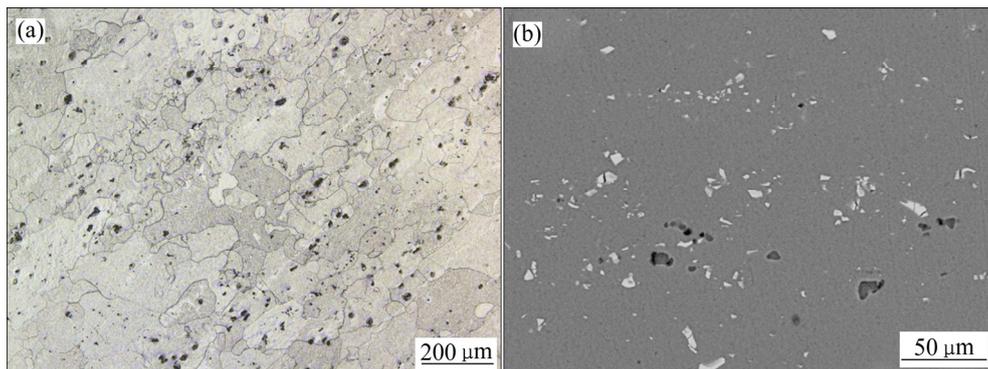


图1 实验用 6061 铝合金的微观组织结构

Fig. 1 Microstructures of 6061 aluminum alloy used in this work: (a) Optical micrograph; (b) Distribution of second phases observed by SEM

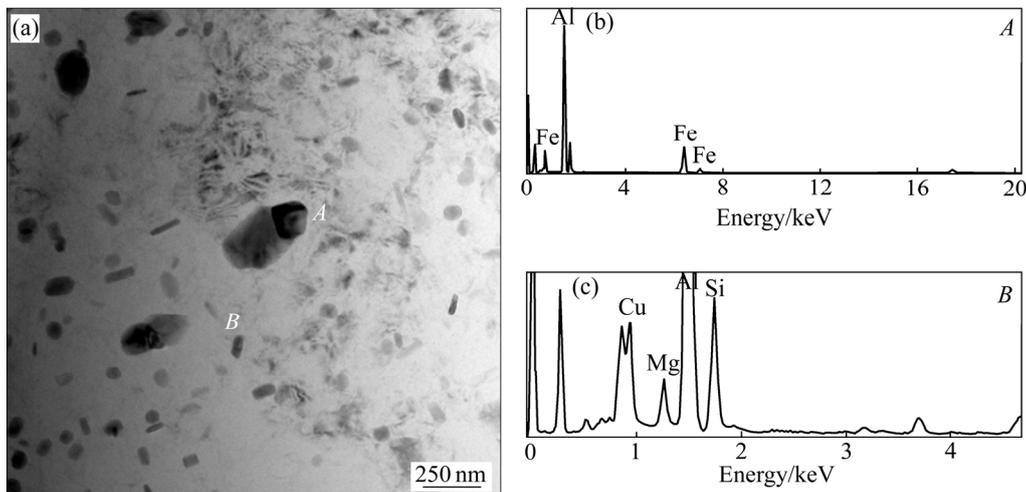


图2 6061 铝合金析出相的 TEM 像及成分

Fig. 2 TEM image(a) of 6061 aluminum alloy and chemical composition of precipitates((b), (c))

后(平板试样尺寸为 $100\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 拉伸试样尺寸为 $L=70\text{ mm}$, $d=5\text{ mm}$), 用砂纸逐级打磨至 $1500^\#$ 后进行表面处理, 即对 6061 铝合金分别进行硫酸阳极氧化和硼硫酸阳极氧化处理。硫酸阳极氧化处理工艺流程: 20%硫酸, 20 g/L 铝离子, $\theta=20\text{ }^\circ\text{C}$, $J_a=2\text{ A/dm}^2$, $U=15\text{ V}$, $t=30\text{ min}$ 。阳极氧化之后, 立即将试样从电解槽中取出, 用温热的蒸馏水仔细清洗后, 再将氧化膜在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热水中封闭 30 min。硼硫酸阳极氧化处理工艺流程: (3%~5%, 质量分数) H_2SO_4 + (0.5%~1%, 质量分数) H_3BO_3 , $\theta=25\text{ }^\circ\text{C}$, $J_a=0.8\text{ A/dm}^2$, $U=15\text{ V}$, $t=20\text{ min}$, 随后将试样从电解槽中取出, 用温热的蒸馏水仔细清洗后, 再将氧化膜在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水中封孔 30 min。将 6061 铝合金裸材记为试样 1[#], 将经硫酸阳极氧化和硼硫酸阳极氧化的 6061 铝合金分别记为试样 2[#]和试样 3[#]。将平板试样及拉伸试样经除污清洗及干燥后, 使用精度为 1 mg 的分析天平称量平板试样的原始质量并记录, 之后根据《GB 11112—89 有色金属大气腐蚀试验方法》在属于工业海洋大气环境的青岛团岛(北纬 36.05° 、东经 120.29° 、海拔 12 m) 进行室外暴露试验, 平板试样每组 4 个平行样, 拉伸试样每组 5 个平行样, 试验周期为 5 a, 试验期间暴露场环境年平均数据如表 2 所示。

1.2 实验与分析方法

将暴晒 5 a 后的 3 种平板试样回收, 对表面宏观形貌进行拍照。利用 FEI Quanta-250 型环境扫描电子显微镜(SEM)对表面及截面进行微观形貌观察, 并用其附带的能谱(EDS)分析产物成分。腐蚀产物的物相分析采用 Rigaku DMAX-RB 12 kW X 射线衍射仪(XRD)进行分析。按照《HB 5257—1983 腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除》使用 20 g/L CrO_3 +200 mL/L H_3PO_4 混合溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下对平板试样除锈 10 min, 清洗干燥后称取质量, 计算试样暴晒 5 a 后的腐蚀速率。采用 VK-X200 激光共聚焦显微镜(Confocal laser scanning microscope, CLSM)对去除腐

蚀产物后的试样表面形貌进行观察, 并对点蚀坑深度进行测量。

将暴晒 5 a 后的 3 种拉伸试样回收, 按照《GB/T 228.1—2010 金属材料室温拉伸试验方法》使用 WDW-200D 型拉伸机进行力学性能测试, 每个试样的标距为 25 mm, 在室温下进行拉伸实验, 得到 3 种试样经 5 a 暴晒后其强度(下屈服强度 $\sigma_{0.2}$, 抗拉强度 σ_b)和塑性(断后伸长率 η)的变化。将拉断试样用上述除锈方法除去断口表面及侧面上的腐蚀产物之后, 用 SEM 观察断口宏观形貌、断口中心和边缘处的微观形貌, 以及断口侧面形貌。

2 结果与分析

2.1 试样质量损失分析

按照 HB 5257—1983 去除表面腐蚀产物, 之后用酒精清洗, 干燥后称取质量。按照式(1)计算腐蚀质量损失速率。

$$w = \frac{m_0 - m_1}{5 \times [2 \times (a \times b + a \times c + b \times c)]} \quad (1)$$

式中: w 为腐蚀质量损失速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; m_0 为试样原始质量, g ; m_1 为去除腐蚀产物后的质量, g ; a 、 b 和 c 分别为试样长度、宽度、厚度, m 。

图 3 所示为 3 种试样在青岛海洋大气环境中暴露 5 a 的腐蚀速率, 其中试样 1[#]、2[#]和 3[#]的 5 a 平均腐蚀速率分别为 3.320、0.997 和 1.813 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。通过腐蚀速率计算可知, 阳极氧化试样的 5 a 平均腐蚀速率均远低于裸材试样, 说明阳极氧化处理生成的氧化膜在工业海洋大气环境下对基体起到了一定的保护作用, 与裸材相比, 硫酸和硼硫酸阳极氧化后 5 a 暴晒试验的平均腐蚀速率分别下降了 70.2%和 45.4%。由此可知, 硫酸阳极氧化的效果要远远强于硼硫酸的阳极氧化效果。

表 2 试验期间团岛环境数据

Table 2 Environmental data of Tuandao during experiment

Experiment station	Climate	Weather factor (annual average)	Corrosion concentration/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
Qingdao 36.05°N, 120.29°E Altitude: 12 m	North temperate monsoon climate and ocean climate	Temperature: 12.7 °C Rainfall: 955.2 mm Relative Humidity: 74.6%	H_2S : 0.607 Sea-salt particles: 5.606 Sulfation rate: 3.287

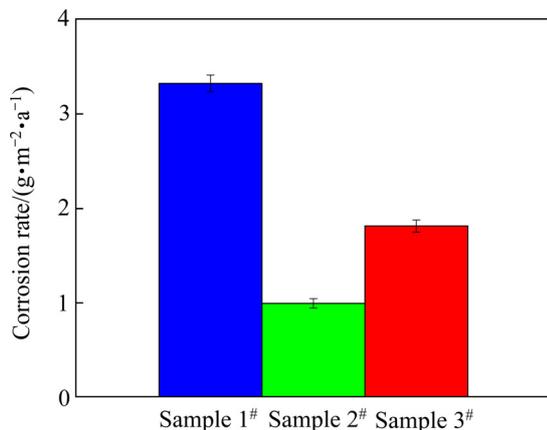


图3 3种试样在青岛海洋大气环境中暴晒5 a的腐蚀速率
Fig. 3 Corrosion rates of three samples after exposure in Qingdao marine atmosphere for 5 years

2.2 力学性能分析

对青岛工业海洋大气环境暴晒5 a后的试样进行拉伸试验,试样的应力应变曲线如图4所示,各试样的屈服强度($\sigma_{0.2}$)、抗拉强度(σ_b)和伸长率(η)的数值如表3所示,3个参数的对比图如图5所示。其中,试样4#为用于对比分析的未进行暴晒试验的初始6061铝合金裸材试样。经5 a暴晒后,裸材试样1#的强度下降最多,其中,屈服强度由275 MPa下降至239 MPa(下降率为13.1%),抗拉强度由323 MPa下降至261 MPa(下降率为19.2%),腐蚀最为严重;试样2#经硫酸阳极氧化后,强度下降最少,屈服强度及抗拉强度分别为264 MPa及293 MPa,下降率仅为4.0%和9.3%,腐蚀最为轻微;试样3#经硼硫酸阳极氧化,试样的强度略优于试样1#的。除强度指标外,试样的伸长率也有相同的变化趋势,且更为明显,相比原始试样,试样2#的伸长率从16.7%下降至15.6%,仅下降6.6%,远低于试样1#和试样3#的。结果表明,经5 a暴晒试验后,表面阳极氧化处理能显著降低6061铝合金的强度和塑性的损失,且硫酸阳极氧化的效果更明

表3 6061铝合金试样力学性能数据

Table 3 Mechanical properties data of 6061 aluminum alloy

Sample No.	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$r^{1)}_{0.2,4\#}/\%$	σ_b /MPa	$r^{1)}_{b,4\#}/\%$	$\eta/\%$	$R^{1)}_{4\#}/\%$
1#	239	13.1	261	19.2	12.8	23.4
2#	264	4.0	293	9.3	15.6	6.6
3#	243	11.6	268	17.0	14.4	13.8
4#	275	—	323	—	16.7	—

1) Mechanical property decline rate compared with original samples

显;与裸材相比,硫酸和硼硫酸阳极氧化后试样的屈服强度损失率分别下降了69.5%和11.0%,伸长率损失率分别下降了71.8%和41.0%。因此可知,硫酸阳极氧化膜对基体有显著的保护作用,使得试样2#的强度和伸长率保持得最好;而硼硫酸阳极氧化膜对基体的保护作用远低于硫酸阳极氧化膜的,使得试样3#的力学性能也有较为明显的下降。

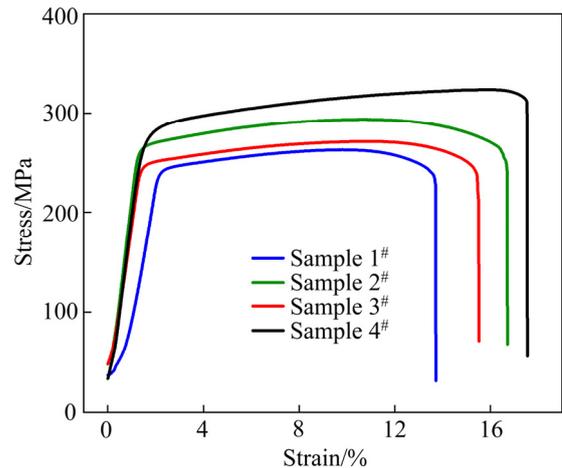


图4 各试样的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of each sample

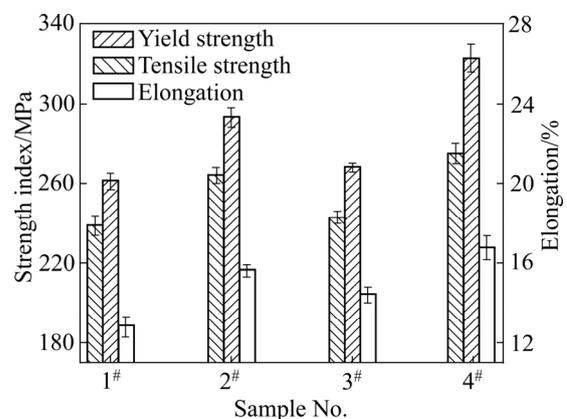


图5 各试样屈服强度、抗拉强度和伸长率对比图

Fig. 5 Comparison of yield strength, tensile strength and elongation of each sample

2.3 腐蚀形貌观察及腐蚀产物分析

在青岛工业海洋大气环境进行 5 a 的室外暴露实验之后, 3 种试样的宏观形貌如图 6 所示。由图 6(d) 可知, 6061 铝合金裸材试样及经硼硫酸阳极氧化后的试样表面已完全失去银白色的金属光泽, 表面被棕色和白色的腐蚀产物覆盖。对比图 4(b)和(e)可发现, 经硫酸阳极氧化后, 试样表面覆盖有一层黄色的氧化膜, 而经 5 a 的室外暴晒后, 大部分区域依旧有氧化膜覆盖, 少量区域出现黑色锈斑, 整体腐蚀情况较轻微。由图 6(f)可知, 经硼硫酸阳极氧化后的 6061 铝合金经 5 a 暴晒后表面仅有极少部分区域还留有阳极氧化膜, 表面同样覆盖有一层白色和棕色的腐蚀产物, 但硼硫酸阳极氧化后试样的腐蚀产物较裸材相比更少, 锈斑

分布更为稀疏。3 种试样边缘腐蚀程度较为严重, 其主要是由于在暴晒过程中水渍经常聚集于试样边缘, 使得试样边缘处在液膜下时间较长而引起的^[17]。综上所述可知, 阳极氧化膜对 6061 铝合金均有较好的保护作用, 但硫酸阳极氧化膜更加致密, 对侵蚀性离子的阻挡作用更好, 因此, 硫酸阳极氧化对基体的保护性要强于硼硫酸阳极氧化。

图 7 所示为 6061 铝合金及两种不同阳极氧化试样除锈前的腐蚀产物微观形貌及锈层的元素组成。由图 7(a)可看出, 6061 铝合金裸材经 2 a 的暴晒后, 表面已完全被龟裂的块状腐蚀产物层覆盖, 在部分区域出现大块的腐蚀产物不规则地堆积在表面, 龟裂严重的部分腐蚀产物已脱落, 露出新鲜金属表面; 由图 7(b)

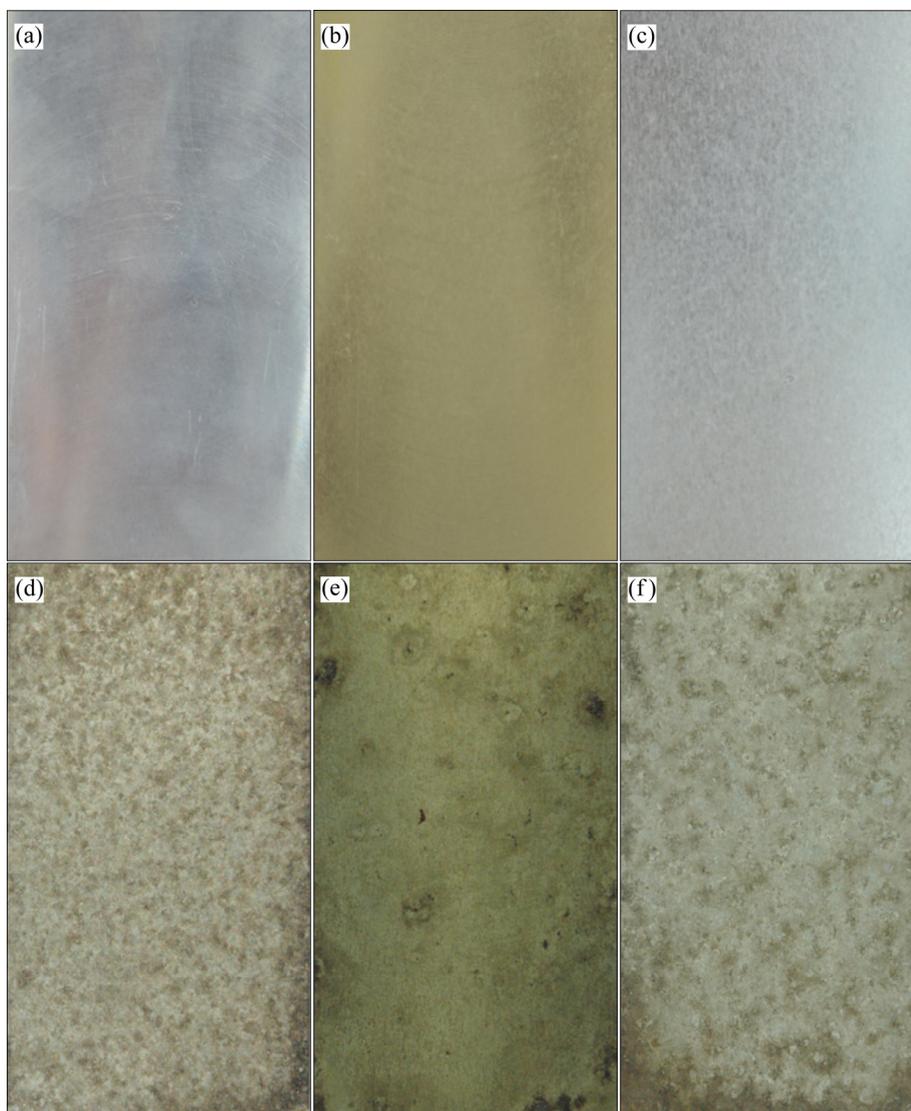


图 6 3 种试样除锈前宏观腐蚀形貌

Fig. 6 Macro corrosion morphologies of three samples before removing rust: (a) Sample 1[#]; (b) Sample 2[#]; (c) Sample 3[#]; (d) Sample 1[#] after 5-year exposure in Qingdao; (e) Sample 2[#] after 5-year exposure in Qingdao; (f) Sample 3[#] after 5-year exposure in Qingdao

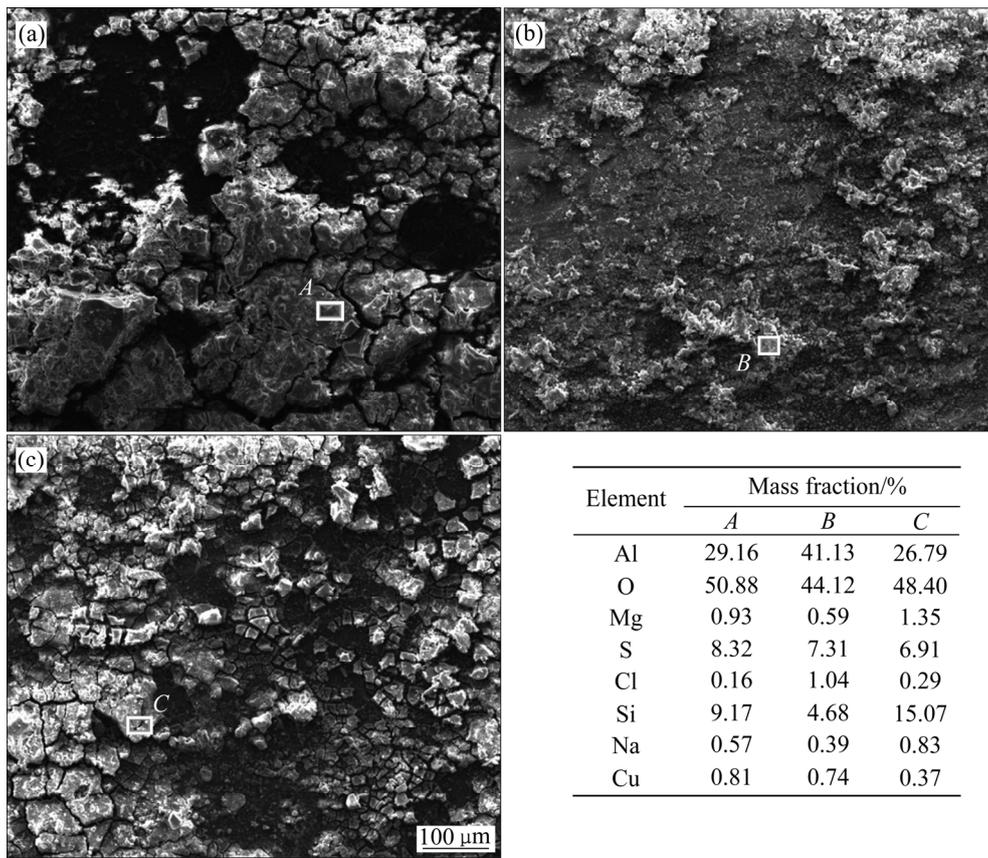


图7 3种试样在青岛大气暴晒5 a后的微观腐蚀形貌

Fig. 7 Micro morphologies of samples after 5-year exposure in Qingdao and chemical compositions of rust layer of each sample: (a) Sample 1#; (b) Sample 2#; (c) Sample 3#; (d) Chemical composition

可看出,经硫酸阳极氧化试样表面并未出现龟裂状腐蚀产物的形貌,仅有部分腐蚀产物发生堆积,腐蚀产物的覆盖面积明显小于裸材试样1#,整体较为平整;硼硫酸阳极氧化试样暴晒后的微观形貌如图7(c)所示,试样表面同样覆盖一层龟裂状的腐蚀产物,但相比于裸材试样腐蚀产物数量更少,产物层更薄,腐蚀产物堆积和脱落情况都更轻微。由此可知,经硫酸阳极氧化试样的耐蚀性最好,未处理的裸材试样耐蚀性最差。

由图7锈层元素分布可知,锈层中主要元素除Al、O、Mg外还有S、Cl、Si、Na,这与高盐高湿、污染物多的工业海洋大气环境密切相关。无表面处理的试样1#在表面自然形成一层薄的 Al_2O_3 氧化膜,而阳极氧化后的试样2#和试样3#表面则是形成一层较厚的 Al_2O_3 氧化膜,之后,在氧化膜表面逐渐生成 AlOOH 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。但是青岛工业海洋大气环境中的 Cl^- 会在氧化膜的缺陷处发生吸附,一步步取代 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 OH^- ,生成可溶的 AlCl_3 ,破坏氧化膜,其反应如下^[18-19]:



由于未经表面处理的试样1#氧化膜较薄,易被 Cl^- 侵蚀破坏,随着侵蚀的加重, Cl^- 穿透氧化膜到达试样表面^[20],侵蚀试样形成点蚀坑,蚀坑中闭塞电池的自催化作用以及腐蚀介质的渗透引起蚀坑内部腐蚀加剧,点蚀坑逐渐长大至连接成片,同时,产生大量腐蚀产物,随着腐蚀产物和尘土的堆积逐渐产生应力出现龟裂,发生脱落,没有腐蚀产物覆盖保护的试样又重新暴露在大气中,继而引发更深层次的腐蚀。试样2#和3#经阳极氧化后,由于表面阳极氧化膜较厚,且阳极氧化膜经封孔操作后,表面的缺陷更少,不利于 Cl^- 的吸附,使得 Cl^- 对氧化膜破坏作用较小,取代反应时间更长,因此阳极氧化后试样腐蚀较裸材更轻。

对各试样腐蚀产物进行X射线衍射分析,结果如图8所示。3种试样的腐蚀产物基本一致,主要由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 组成,但是各腐蚀产物的含量不

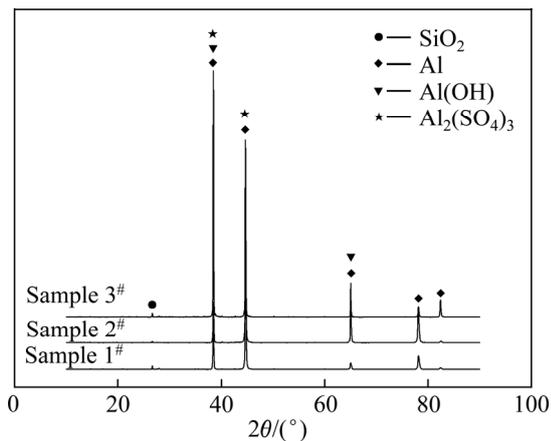
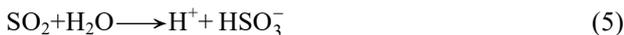


图8 3种试样在青岛大气暴晒5 a后表面腐蚀产物的XRD谱
Fig. 8 XRD pattern of corrosion products of three samples after 5-year exposure in Qingdao

同。由于在室外长时间暴晒过程中, 试样表面附着了尘土, 因此, 在XRD衍射谱在 26.7° 附近有 SiO_2 衍射峰, 该峰位与试样的腐蚀产物无关。XRD结果表面, 阳极氧化处理对试样在青岛大气环境下的腐蚀产物种类没有产生影响, 各试样的腐蚀反应类型相同。青岛工业海洋大气湿度较高, 存在温度、湿度等环境因素的变化, 会在金属表面形成薄液膜, 且环境中含有 SO_2 等工业污染物, 这些工业污染物溶解在薄液膜中, 极大地增强了薄液膜的酸性, 加剧了腐蚀进程, 其相关反应如下^[21-22]:



对暴晒5 a后的试样除锈后利用激光共聚焦显微镜对试样表面进行观察, 并对其点蚀坑深度进行测量, 其结果如图9所示。对比分析微观形貌发现, 试样1#表面腐蚀坑较大且连接成片, 有发生剥蚀的倾向, 并且在相对完整的部分有新的点蚀坑生成。试样3#经硼硫酸阳极氧化后, 点蚀坑面积及深度均明显低于试样1#的, 可知硼硫酸阳极氧化膜起到了一定的保护作用。而试样2#经硫酸阳极氧化后, 腐蚀坑深度最浅, 且表面氧化膜较为完整, 点蚀坑数目较少, 与试样1#和3#相比, 试样2#的腐蚀比较轻微。由此可知, 阳极氧化处理对6061铝合金起到了很好的保护作用, 且硫酸阳极氧化的效果更好, 但在海洋工业大气环境下暴晒5 a

后仍会出现腐蚀现象。

2.4 锈层截面分析

3种试样的锈层截面形貌如图10所示。由图10(a)可知, 经5 a暴晒后, 6061铝合金裸材试样表面锈层分布不均匀, 部分区域锈层较厚, 部分区域锈层较薄, 且由于应力原因, 锈层出现开裂, 且出现较为严重的点蚀及晶间腐蚀, 沿晶裂纹最深处可达 $100\ \mu\text{m}$ 。如图10(c)所示, 经硼硫酸阳极氧化的3#试样表面阳极氧化膜部分区域已被完全破坏, 点蚀坑穿透氧化膜腐蚀到基体, 呈现出点蚀及晶间腐蚀形貌, 但3#试样的沿晶裂纹深度远小于裸材试样1#的。由前文可知, 在青岛工业海洋大气环境中, Cl^- 可破坏6061铝合金表面氧化膜的壁垒作用, 当点蚀发生在晶界处时, 引发了晶间腐蚀。研究表明, 在Al-Mg-Si-Cu系铝合金中, 晶界区有较多的晶界析出物(GBP), 主要为不连续的含Cu的 Q 相($\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$)^[23], 其中有Cu的富集层, 因此在晶界附近会形成Mg、Si、Cu贫化的无沉淀区(PFZ)。沿着晶界分布的Cu富集层作为阴极, 与相邻的溶质贫化区形成微电偶^[23-25], 晶界附近的贫化区优先发生腐蚀, 晶间腐蚀通道开始形成, 紧接着晶界处的析出物沿着该通道脱落, 晶间腐蚀进一步发展。随着暴露时间的延长, 网状的沿晶腐蚀到基体内部, 晶间腐蚀裂纹更加明显^[26]。由图10(b)和(f)对试样1#、3#元素面分布扫描可知, 沿晶裂纹中有较多的腐蚀产物, 且表面腐蚀产物及晶间腐蚀产物均可观察到Al、O、S元素的富集, 但并未发现有Cl元素的富集, 说明大气环境中的硫化物不仅对试样表面的大气腐蚀产生了很大影响, 对铝合金的晶间腐蚀也有一定影响, 当 SO_2 等工业污染物溶于薄液膜中形成 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 伴随着腐蚀介质可深入到晶界区域, 为晶界区的微电偶提供了适宜的介质, 加剧了沿晶裂纹的扩展^[16]。

由图10(c)和(d)可知, 经硫酸阳极氧化后的试样2#在经5 a暴晒后表面的阳极氧化膜大部分区域依旧较为完好, 仅有部分区域出现了点蚀的形貌, 且未观察到晶间腐蚀发生。由此可知, 硫酸阳极氧化后氧化膜对基体的保护性最好, 裸材表面自然形成的氧化膜对基体的保护性最差。

2.5 拉伸试样断口及侧面分析

截取拉伸试样断口, 使用SEM观察试样断口的宏观形、断口的边缘及中心的微观形貌, 如图11所示。由图11(a₂)、(b₂)、(c₂)对比可知, 3种铝合金试样经

5 a 室外暴露后断口的中心形貌区别不大,均为韧窝形貌;试样边缘处如图 11(a₃)、(b₃)、(c₃)所示,与中心形貌不同,出现不同程度的解理断裂,说明腐蚀只作用于试样表层,使材料的有效厚度减小,尤其沿晶腐

蚀的渗透使材料力学性能和塑性迅速下降^[16-17]。表面未经处理的 6061 裸材试样 1#的断口边缘如图 11(a₃)所示,断口边缘基本全部为解理形貌,几乎没有韧窝分布,是明显的脆断形貌;经硫酸阳极氧化处理的试

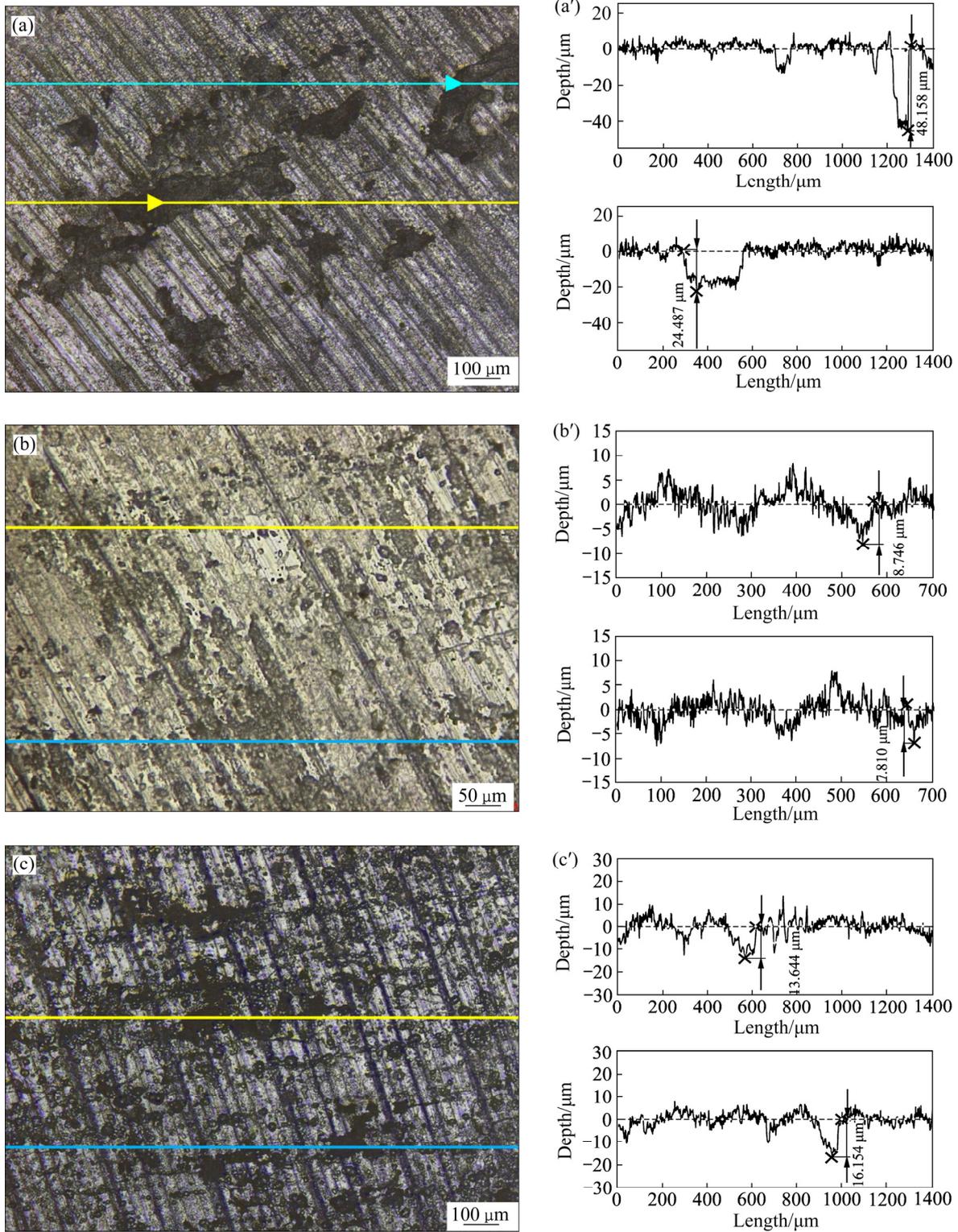


图 9 3 种试样除锈后微观形貌及点蚀坑深度

Fig. 9 Micro morphologies of three samples after removal of rust layer and corresponding depth of corrosion pits of samples 1[#]((a), (a')), 2[#]((b), (b')) and 3[#]((c), (c'))

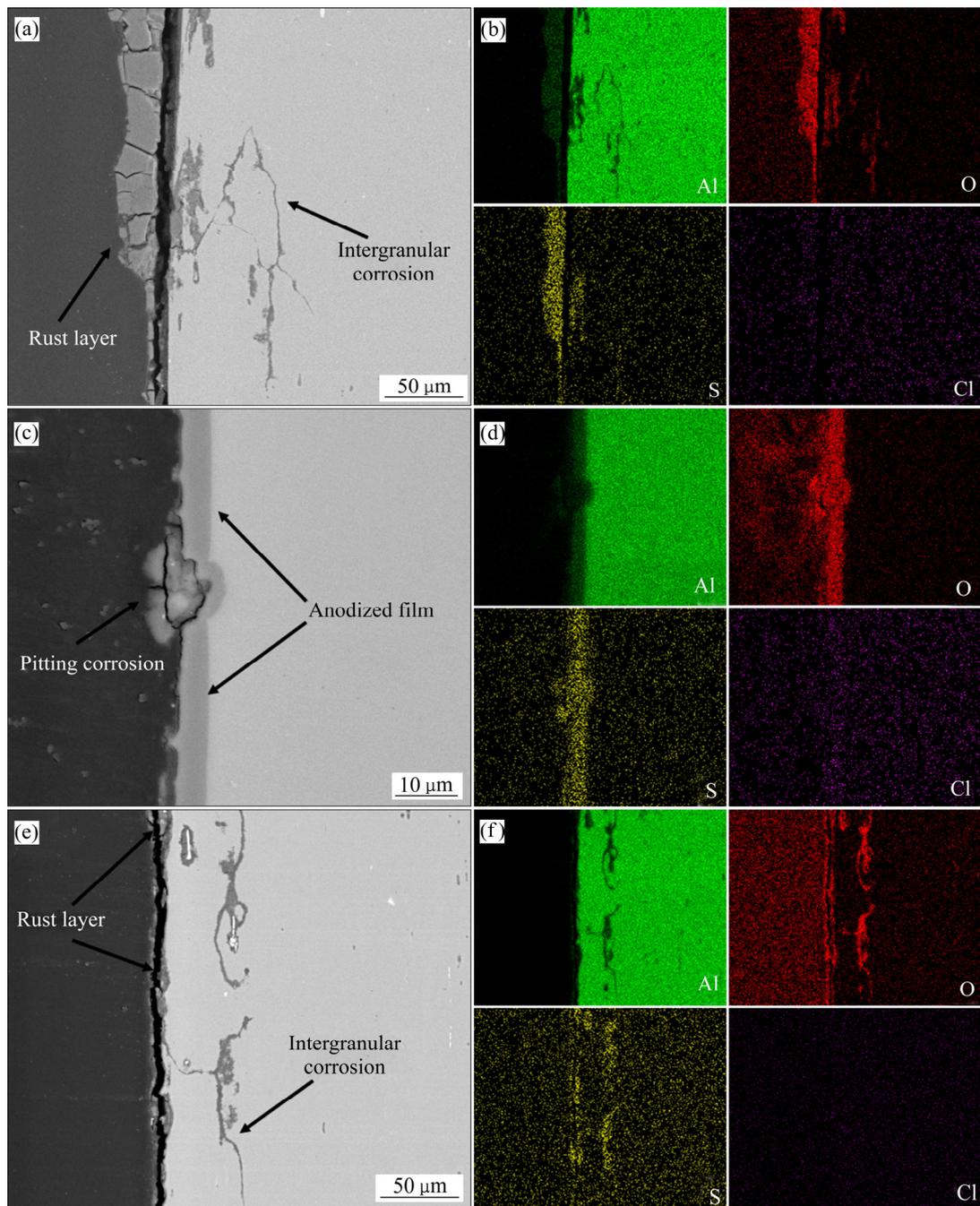


图 10 3 种试样的锈层截面形貌及对应元素面分布

Fig. 10 Cross-sectional morphologies((a), (c), (e)) and distribution of elements((b), (d), (f)) of samples: (a), (b) Sample 1[#]; (c), (d) Sample 2[#]; (e), (f) Sample 3[#]

样 2[#], 断口边缘仍存在大量深韧窝, 如图 11(b₃)所示, 解理平台状形貌较少; 表面经硼硫酸阳极氧化的试样 3[#]如图 11(c₃)所示, 可观察到部分解理形貌, 但仍有较多韧窝穿插分布。

试样除锈后断口侧面形貌如图 12 所示, 其中试样 1[#]和 3[#]侧面形貌相近, 均分布有大量的点蚀坑及裂纹, 而试样 2[#]侧面较为平整, 仅可见极少微裂纹。试样边

缘断口及侧面形貌与试样腐蚀程度相对应, 试样 1[#]表面腐蚀最为严重, 沿晶裂纹最深, 此时拉伸应力在裂纹尖端形成应力集中, 加速裂纹扩展, 导致表层解理脆性断裂, 强度和塑性大幅下降。试样 3[#]表面虽有阳极氧化膜保护, 但硼硫酸阳极化膜易被侵蚀性离子破坏, 引发点蚀及沿晶腐蚀, 因此, 其力学性能也有较大幅度下降。

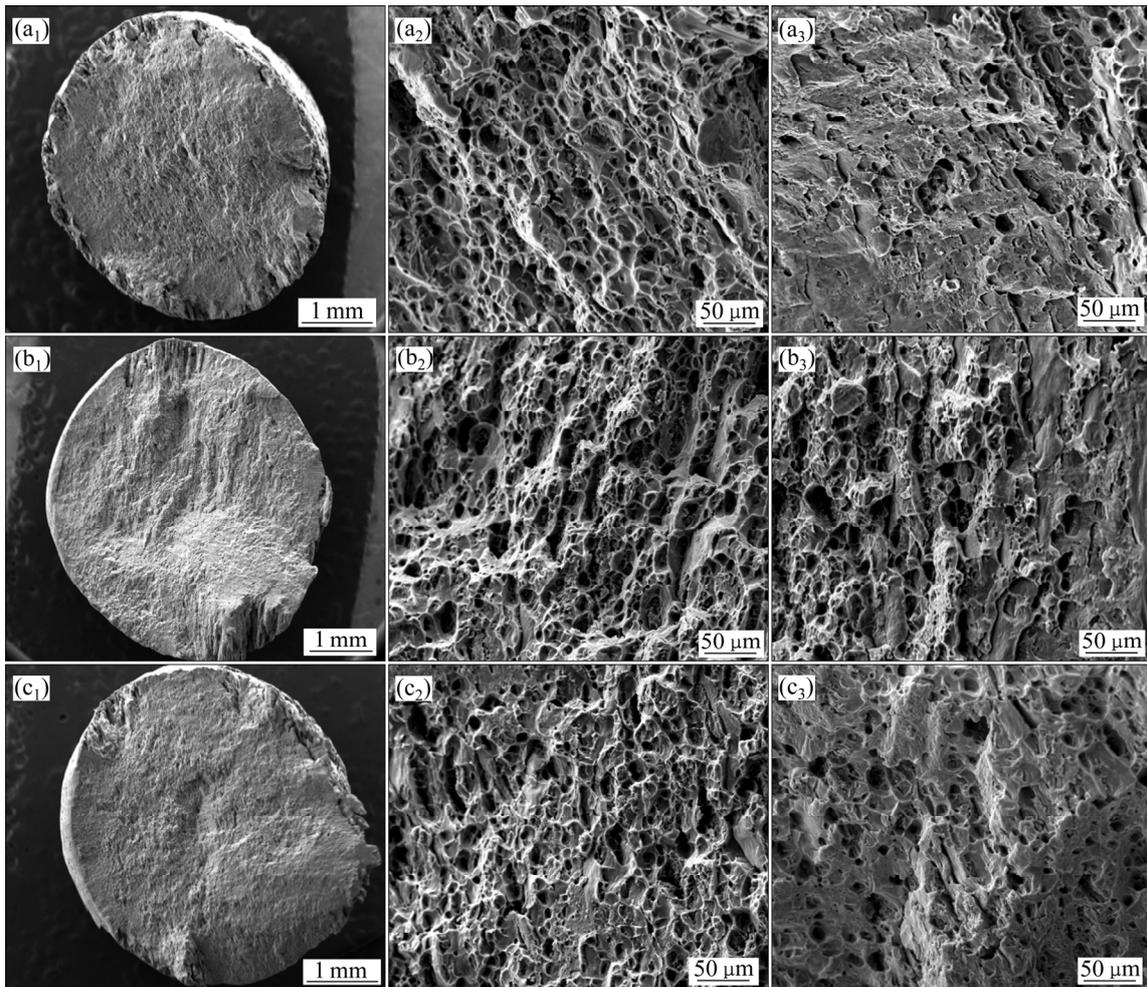


图 11 试样暴晒 5 a 后的断口形貌

Fig. 11 Fracture morphologies of samples after 5-year exposure: (a₁) Sample 1[#], surface morphology; (b₁) Sample 2[#], surface morphology; (c₁) Sample 3[#], surface morphology; (a₂) Sample 1[#], center morphology; (b₂) Sample 2[#], center morphology; (c₂) Sample 3[#], center morphology; (a₃) Sample 1[#], edge morphology; (b₃) Sample 2[#], edge morphology; (c₃) Sample 3[#], edge morphology

结合前文的表面和截面形貌分析可知,点蚀和晶间腐蚀是铝合金强度和塑性下降的主要原因,因此,硫酸阳极氧化膜对基体有显著的保护作用,能减弱点蚀的影响并抑制晶间腐蚀的萌生和扩展,使得试样 2[#]的强度和伸长率保持得最好;而硼硫酸阳极氧化膜在暴晒 5 a 后已失效,对基体的保护作用远低于硫酸阳极氧化膜,使得试样 3[#]的力学性能也明显下降。

3 结论

1) 青岛工业海洋大气环境下的长周期暴晒试验表明,表面阳极氧化处理能显著降低 6061 铝合金的平均腐蚀速率及力学性能损失,且硫酸阳极氧化的效果

更明显;与裸材相比,硫酸和硼硫酸阳极氧化后 5 a 暴晒试验的平均腐蚀速率分别下降了 70.2%和 45.4%,屈服强度损失率分别下降了 69.5%和 11.0%,伸长率损失率分别下降了 71.8%和 41.0%。

2) 青岛工业海洋大气环境中高浓度的 Cl⁻会对 6061 铝合金表面的氧化膜侵蚀破坏,进而穿透氧化膜到达试样表面,引起点蚀。当点蚀发生在晶界处时,引发了晶间腐蚀。阳极氧化膜对 Cl⁻的侵蚀起到了一定的阻挡作用,且硫酸阳极氧化膜的阻挡作用更强,有效地防止了晶间腐蚀的发生,而硼硫酸阳极氧化膜阻挡作用较弱,仍旧发生了较为严重的晶间腐蚀。

3) 青岛工业海洋大气环境中的硫化物不仅对试样表面的大气腐蚀产生了很大影响,对铝合金的晶间腐蚀也有一定影响,当 SO₂ 等工业污染物溶于薄液膜

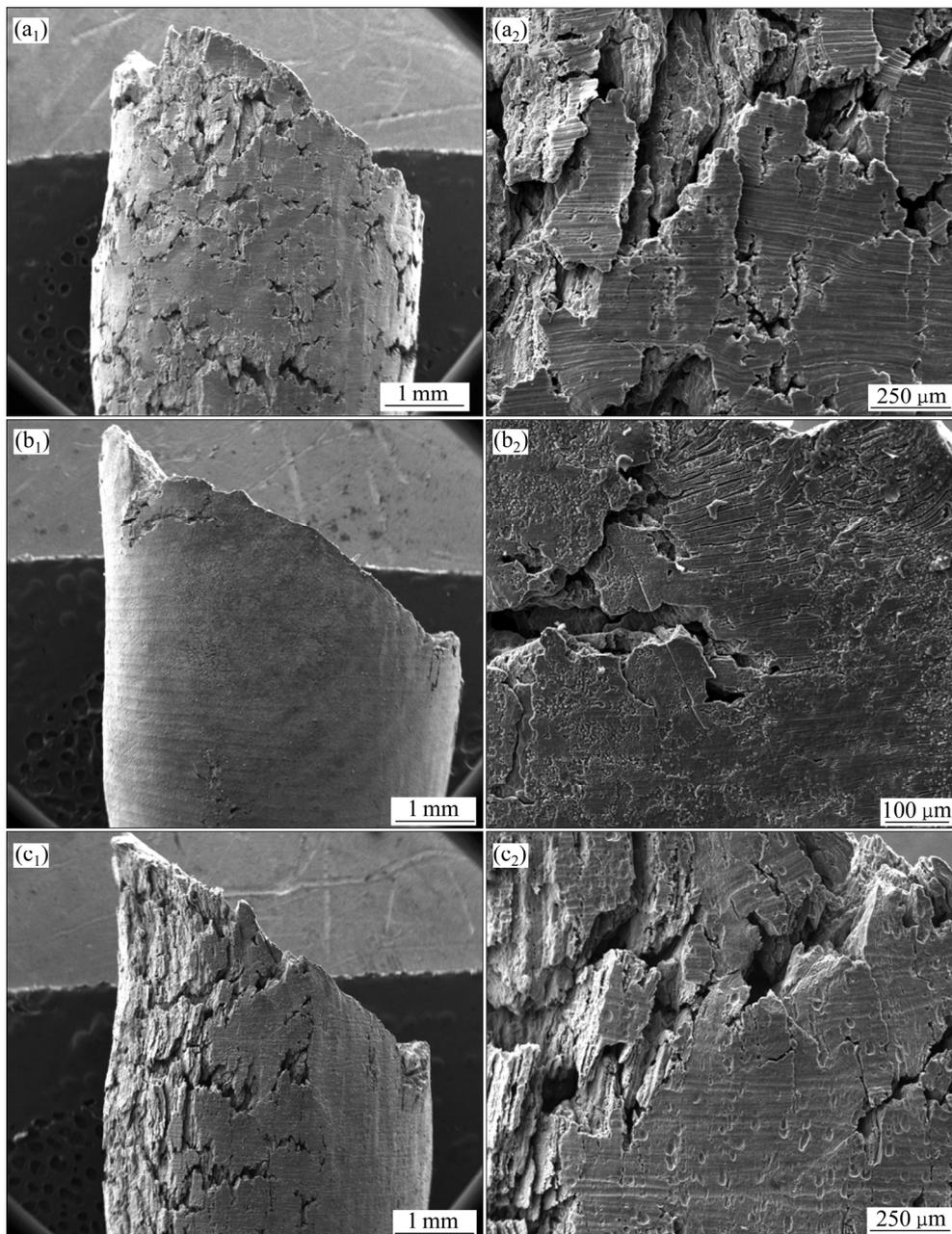


图 12 试样在青岛暴晒 5 a 后的断口侧面形貌

Fig. 12 Fracture side morphologies of samples after five-year exposure: (a₁), (a₂) Sample 1[#]; (b₁), (b₂) Sample 2[#]; (c₁), (c₂) Sample 3[#]

中形成 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 伴随着腐蚀介质可深入到晶界区域, 为晶界区的微电偶提供了适宜的介质, 加剧了沿晶裂纹的扩展。

4) 阳极氧化处理能够减小 6061 铝合金强度及塑性的损失, 且硫酸阳极氧化的效果远优于硼硫酸阳极氧化处理。表面点蚀和晶间腐蚀是铝合金强度和塑性下降的主要原因, 因此硫酸阳极氧化膜对基体有显著的保护作用, 能抑制晶间腐蚀的萌生和扩展, 使得硫酸阳极化 6061 铝合金强度和伸长率保持的最好。

REFERENCES

- [1] ABDEL-GAWAD S A, OSMAN W M, FERKRY A M. Characterization and corrosion behavior of anodized aluminum alloys for military industries applications in artificial seawater[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 14: 314–323
- [2] MOKHTARI S, KARIMZADEH F, ABBASI M H, RAEISSI

- K. Development of super-hydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 324(14): 99–105.
- [3] 孙飞龙, 李晓刚, 卢琳, 程学群, 董超芳, 高瑾. 5052和6061铝合金在中国南海深海环境下的腐蚀行为研究[J]. *金属学报*, 2013, 49(10): 1219–1226.
- SUN Fei-long, LI Xiao-gang, LU Lin, CHENG Xue-qun, DONG Chao-fang, GAO Jin. Corrosion behavior of 5052 and 6061 aluminum alloys in deep ocean environment of south china sea[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(10): 1219–1226.
- [4] 张新明, 邓运来, 张勇. 高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J]. *金属学报*, 2015, 51(3): 257–271.
- ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai, ZHANG Yong. Development of high strength aluminum alloys and processing techniques for the materials J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(3): 257–271.
- [5] VARMA S K, ANDREWS S, VASQUEZ G. Corrosive wear behavior of 2014 and 6061 aluminum alloy composites[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, 8(1): 98–102.
- [6] 龚澎, 郑林斌, 张坤, 伊琳娜, 宋德玉. 7B50-T7451铝合金板材孔挤压工艺性能研究[J]. *航空材料学报*, 2011, 31(4): 45–50.
- GONG Peng, ZHENG Lin-bin, YI Lin-na, SONG De-yu. Effects of hole cold-expansion on microstructure and fatigue property of 7B50-T7451 aluminum alloy plate[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2011, 31(4): 45–50.
- [7] 黄燕滨, 仲流石, 宋高伟, 李晓明. 阳极氧化在铝合金表面粘接技术中的应用综述[J]. *装备环境工程*, 2012, 9(3): 71–74.
- HUANG Yan-bin, ZHONG Liu-shi, SONG Gao-wei, LI Xiao-ming. Application of anodic oxidation in surface bonding technology of aluminum[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 9(3): 71–74.
- [8] 罗一帆, 许旋, 陈学文, 周爱群, 罗丽卿. 铝合金硫酸阳极氧化工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2004(1): 33–35.
- LUO Yi-fan, XU Xuan, CHEN Xue-wen, ZHOU Ai-qun, LUO Li-qing. Aluminum alloy anodizing process with sulfuric acid as major salt[J]. *Electroplating & Finishing*, 2004(1): 33–35.
- [9] CRITCHLOW G W, YENDALL K A, BAHRANI D, QUINN A, ANDREWS F. Strategies for the re-placement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminum alloys[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006, 26(6): 419–453.
- [10] 王帅星, 赵晴, 杜楠, 邵志松, 舒伟发, 陈庆龙. 铈盐对铝合金硼酸-硫酸阳极氧化膜的封闭效应[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1132–1141.
- WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, DU Nan, SHAO Zhi-song, SHU Wei-fa, CHEN Qing-long. Sealing effect of cerium salt on boric-sulfuric acid anodic film of aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1132–1141.
- [11] 张睦林, 朱立群, 刘慧丛, 叶序斌, 刘建中. 300M超高强度钢在模拟积水环境中的腐蚀行为[J]. *航空学报*, 2013, 34(4): 954–962.
- ZHANG Mu-lin, ZHU Li-qun, LIU Hui-cong, YE Xu-bin, LIU Jian-zhong. Corrosion behavior of 300M ultra-high strength steel in simulated gap water environment[J]. *Acta Aeronautica Sinica*, 2013, 34(4): 954–962.
- [12] XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Jiu-qing, LI Xiao-gang, WEI Dan. Study on galvanic corrosion behavior and regularity of magnesium alloy in atmospheric environment[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 201–207.
- [13] 李君, 董超芳, 李晓刚, 丁小康. Q235-304L电偶对在Na₂S溶液中的电偶腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(5): 308–314.
- LI Jun, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, DING Xiao-kang. Study on galvanic corrosion behavior of Q235-304L couples in Na₂S solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2006, 26(5): 308–314.
- [14] 王晴晴, 上官晓峰. 30CrMnSiNi2A钢与TC18钛合金表面处理前后的接触腐蚀性能[J]. *材料保护*, 2012, 45(11): 27–30, 49, 7–8.
- WANG Qing-qing, SHANGGUAN Xiao-feng. Contact corrosion behavior of 30CrMnSiNi2A steel and TC18 titanium alloy[J]. *Journal of Materials Protection*, 2012, 45(11): 27–30, 49, 7–8.
- [15] 冯驰, 黄运华, 申玉芳, 肖葵, 孟凡彰, 李晓刚. 6061铝合金与30CrMnSiA结构钢在模拟工业-海洋大气环境下的电偶腐蚀防护[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1417–1427.
- FENG Chi, HUANG Yun-hua, SHEN Yu-fang, XIAO Kui, MENG Fan-zhang, LI Xiao-gang. Galvanic corrosion and protection of 6061 aluminum alloy coupled with 30CrMnSiA steel in simulative industry-marine atmospheric environment[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1417–1427.

- [16] 王沙沙, 杨浪, 肖葵, 黄运华, 李晓刚. 工业海洋大气环境下阳极氧化 6061 铝合金的电偶腐蚀行为[J]. 工程科学学报, 2018, 40(7): 833-841.
WANG Sha-sha, YANG Lang, XIAO Kui, HUANG Yun-hua, LI Xiao-gang. Galvanic corrosion of anodized 6061 aluminum alloy in an industrial-marine atmospheric environment[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(7): 833-841.
- [17] 王沙沙, 杨浪, 黄运华, 肖葵, 李晓刚. 硼硫酸阳极氧化 6061 铝合金在不同大气环境中的初期腐蚀行为研究[J]. 材料研究学报, 2017, 31(1): 49-56.
WANG Sha-sha, YANG Lang, HUANG Yun-hua, XIAO Kui, LI Xiao-gang. Initial corrosion behavior in different atmospheric environments of 6061 Al alloy anodized in boron-sulfuric acid solution[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(1): 49-56.
- [18] DONG Chao-fang, XIAO Kui, XU Lin, SHENG Hai, AN Ying-hui, LI Xiao-gang. Characterization of 7A04 aluminum alloy corrosion under atmosphere with chloride ions using electro-chemical techniques[J]. Rare Metals Materials and Engineering, 2011, 40(2): 275-279.
- [19] PYUN S I, MOON S M, AHN S H, KIM S S. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution[J]. Corrosion Science, 1999, 41(4): 653-667.
- [20] SUN Shuang-qing, ZHENG Qi-fei, LI De-fu, WEN Jun-guo. Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments. Corrosion Science, 2009, 51(4): 719-727.
- [21] XIANG Yong, WANG Zhe, XU Chao, ZHOU Cheng-chuan, LI Zheng, NI Wei-dou. Impact of SO_2 concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO_2 mixed with SO_2 [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58(2): 286-294.
- [22] ELOLA A S, OTERO T F, PORRO A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854-863.
- [23] LARSEN M H, WALMSLEY J C, LUNDER O, NISANCIOGLU K. Effect of excess silicon and small copper content on intergranular corrosion of 6000-series aluminum alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(2): C61.
- [24] ZOU Yun, LIU Qing, JIA Zhi-hong, XING Yuan, DING Li-peng, WANG Xue-li. The intergranular corrosion behavior of 6000-series alloys with different Mg/Si and Cu content[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 489-496.
- [25] LI Hai, MAO Qing-zhong, WANG Zhi-xiu, MIAO Fen-fen, FANG Bi-jun, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Simultaneously enhancing the tensile properties and intergranular corrosion resistance of Al-Mg-Si-Cu alloys by a thermo-mechanical treatment[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 617: 165-174.
- [26] CUI Z Y, LI X G, MAN C, XIAO K, DONG C F, WANG X, LIU Z Y. Corrosion behavior of field-exposed 7A04 aluminum alloy in the Xisha tropical marine atmosphere[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(8): 2885-2897.

Corrosion behavior of anodized 6061 aluminum alloy in industrial-marine atmosphere in Qingdao after long-term exposure

ZHAO Qi-yue¹, JIA Zhi-hao¹, ZHAO Jin-bin^{2,3}, HUANG Yun-hua¹, CHENG Xue-qun¹, LI Xiao-gang¹

(1. Institution of Advanced Materials and Technology,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Nanjing Iron and Steel Co., Ltd., Nanjing 211500, China;

3. Jiangsu Key Laboratory for Premium Steel Material, Nanjing 211500, China)

Abstract: The outdoor exposure tests of anodized 6061 aluminum alloy in sulfuric acid and boron-sulfuric acid were carried in industrial-marine atmospheric environment at Qingdao for five years. The effects of two different anodizing methods on the corrosion behavior and mechanism of 6061 aluminum alloy were investigated by means of the surface and cross-section morphology observation, mass loss method, the corrosion products analysis, mechanical properties testing and fracture analysis. The results show that the average corrosion rates of the anodized alloy in sulfuric acid and boron-sulfuric acid decrease by 70.2% and 45.4% after five-year exposure in the industry-marine atmospheric environments, respectively, compared to the naked alloy. The loss of yield strength decrease by 69.5% and 11.0%, and the loss of elongation decrease by 71.8% and 41.0%. Thus, the anodic treatment weakened corrosion and the effect of sulfuric acid anodizing is much better than for the boron-sulfuric acid anodizing. The high concentration of chloride ions in the industry-marine atmosphere in Qingdao plays an important role in the destruction of the oxide films and in inducing the pitting corrosion. Due to the pitting on the grain boundaries, the intergranular corrosion initiated. The sulfide in the atmosphere can penetrate into the grain boundary region along with the corrosive medium, which aggravate the propagation of the intergranular corrosion. The anodized film has an effective hindrance for chloride ions penetrating to the matrix, and the effect of anodizing in sulfuric acid is better, which can effectively inhibit the initiation and propagation of intergranular corrosion, thereby reduce the loss of strength and plasticity of 6061 aluminum alloys.

Key words: industrial-marine atmospheric environment; anodized 6061 aluminum alloy; pitting corrosion; intergranular corrosion; mechanical properties

Foundation item: Project (2016YFB0300604) supported by the National Basic Research Development Program of China; Project(51971033) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project supported by National Materials Corrosion and Protection Data Center, China

Received date: 2019-06-26; **Accepted date:** 2019-10-15

Corresponding author: HUANG Yun-hua; Tel: +86-10-62333975; E-mail: huangyh@mater.ustb.edu.cn

(编辑 李艳红)