

LC4 铝合金在格尔木盐湖大气环境中的腐蚀行为

王振尧, 李巧霞, 汪川, 韩薇, 于国才

(中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀研究中心, 沈阳 110016)

摘要: 通过在我国西北格尔木典型大气环境进行大气暴露实验, 测定 LC4 铝合金在该地区的腐蚀率; 利用扫描电镜(SEM)、能量色散 X 射线谱(EDX)、电子探针(EPMA)、红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射仪(XRD)观察分析 LC4 铝合金腐蚀表面形貌、元素分布和腐蚀产物结构。结果表明: LC4 铝合金的腐蚀以点蚀为主要特征, 比其在非盐湖大气环境中的腐蚀严重, 朝地面的腐蚀比朝天面严重, 腐蚀产物层中含有大量的氧和铝, 较多的氯和硫; 主要腐蚀产物为 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$; 含氯和硫的盐参与铝合金的大气腐蚀过程, 并起到促进腐蚀的作用。

关键词: 铝合金; 大气腐蚀; 盐湖; 表面分析

中图分类号: TG 172.3 文献标识码: A

Corrosion behaviors of Al alloy LC4 in Geermu salt lake atmosphere

WANG Zhen-yao, LI Qiao-xia, WANG Chuan, HAN Wei, YU Guo-cai

(Environmental Corrosion Centre, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The corrosion behaviors of typical high-strength aluminum alloy LC4 was studied by atmospheric exposure test, combining the experimental techniques including mass loss, morphological check of samples and analysis of corrosion products. The products formed on aluminum alloy LC4 exposed for 12 months were characterized by X-ray diffractometry(XRD) and infrared transmission spectroscopy (IRS), the results show that the main products are Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$. The surface morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). The morphology of cross section of skyward surface exposed in salt lake atmosphere for 6 months and the distributions of O, Cl, S, Si and Al were analyzed by electron probe micro analyzer (EPMA). Corrosion on field-ward surface is more severe than that on skyward surface. The character of the corrosion products is related to the abundant chloride environment.

Key words: aluminum alloy; atmospheric corrosion; salt lake; surface analysis

许多国家十分重视铝合金在各种大气环境中的暴露实验^[1-2], 积累大量的腐蚀数据, 总结了腐蚀规律。通常情况, 大多数铝和铝合金有良好的抗大气腐蚀性能^[3], 可以在没有保护的情况下长期使用, 但是, 在污染大气中, 尤其是有氯化物存在的大气中, 其腐蚀问题不容忽视。在大气湿度超过临界值时, 少量盐沉积可使大气腐蚀性提高几个数量级^[4]。Takemura 等^[5]在实验室利用干湿循环实验, 针

对钢的研究结果表明当氯化物沉积量超过某一临界值时, Cl^- 渗透到锈层, 到达钢/锈界面, 使腐蚀增强。在我国西北地区, 由于盐湖分布广, 气温变化剧烈, 太阳辐射强, 降水稀少, 蒸发量大, 盐沉降量大, 这些自然环境特点, 导致了铝及其合金的大气腐蚀问题比其在我国中、东部地区更为突出^[6]。但是在该地区缺乏腐蚀数据, 有关其腐蚀行为的研究更是难得报道。因此, 开展铝合金在西北盐污染大气环

境中的腐蚀研究, 了解盐沉积的腐蚀作用规律, 这既是我国西部开发建设的迫切需求, 也是结合国情促进环境腐蚀科学发展的需要。

1 实验

实验材料为 LC4 铝合金, 化学成分为(质量分数): Zn5.0%~7.0%, Cu1.4%~2.0%, Mg1.8%~2.8%, Mn0.2%~0.6%, Cr0.10%~0.25%, Fe0.5%, Si0.5%, 其余为铝。热处理状态为固溶处理、冷作后自然时效(T_3)。对铝合金表面的包铝层(含 1%Zn 的铝)采用化学法去除^[7]: 试样放在 5% 的 NaOH 水溶液中, 温度控制在 75 ℃左右, 包铝层的去除速率约为 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。试样尺寸为 100 mm × 50 mm × 4.5 mm。所有试样在实验前均经过丙酮除油, 蒸馏水冲洗, 酒精脱水, 干燥后放入干燥器内待用。考虑格尔木地区是我国西北具有盐污染大气环境的典型地区, 盐湖中 Cl^- 浓度达到海水中的 10 倍以上。参照国际标准 ISO—4542, 在格尔木地区进行大气暴露实验。每组取 3 块试样测量腐蚀质量损失, 精确至 0.1 mg。用 50 mL H_3PO_4 +20 g CrO_3 +1 L 蒸馏水配成溶液去除腐蚀产物后, 再浸入到浓 HNO_3 5 min 除去残余的腐蚀产物^[8]。

利用 XL30 ESEM FEG 环境扫描电镜、EPMA-1610 电子探针分析仪、Nicolet MGA IR-560FTIR 分析仪等对试样的腐蚀表面或横截面的形貌和组成进行观察与分析。

2 实验结果

2.1 腐蚀率

从 LC4 铝合金在格尔木盐污染大气环境中暴露 0.5 a 和 1 a 实验结果获得, 其腐蚀率分别为 9.17 $\mu\text{m}/\text{a}$ 和 7.73 $\mu\text{m}/\text{a}$, 随时间的延长, 腐蚀率有所下降。从我国自然环境腐蚀站网的工作可知^[2], 在非西北地区, LC4 铝合金的 1 a 腐蚀率, 最大值没有超过 0.9 $\mu\text{m}/\text{a}$, 可见 LC4 铝合金在格尔木盐污染大气环境中的腐蚀是十分严重的。

2.2 表面形貌分析

图 1 所示为由数码相机拍摄的 LC4 铝合金试样在格尔木盐污染大气环境中暴露 0.5 a 和 1 a 的宏观形貌。可以看到表面均匀分布着腐蚀麻点, 棕灰色腐蚀产物较紧密附着在上面, 1 a 的表面附着物比 0.5 a 的多,

颜色差别比较明显。用扫描电子显微镜对暴露 0.5 a 和 1 a 的腐蚀表面进一步观察(图 2 和图 3), 腐蚀表面的产物都比较疏松、有龟裂纹; 1 a 的腐蚀程度明显比 0.5 a 的加重, 朝地面上的腐蚀比朝天面严重, 朝地面上的腐蚀产物更加疏松。从有产物脱落的表面可见明显的点蚀坑(图 2(d)), 另外从去除腐蚀产物后的表面也可见明显的点蚀坑。

EDX 分析的结果(表 1)表明大气暴露 0.5 a 和 1 a 的 LC4 腐蚀产物中, 含有最多的元素为 Al、Cl 和 O, 随暴露时间的延长, Cl 和 O 的量降低, 来自于降尘的 Si 量增加。Mg、K 和 Ca 主要来自盐在表面的沉积。

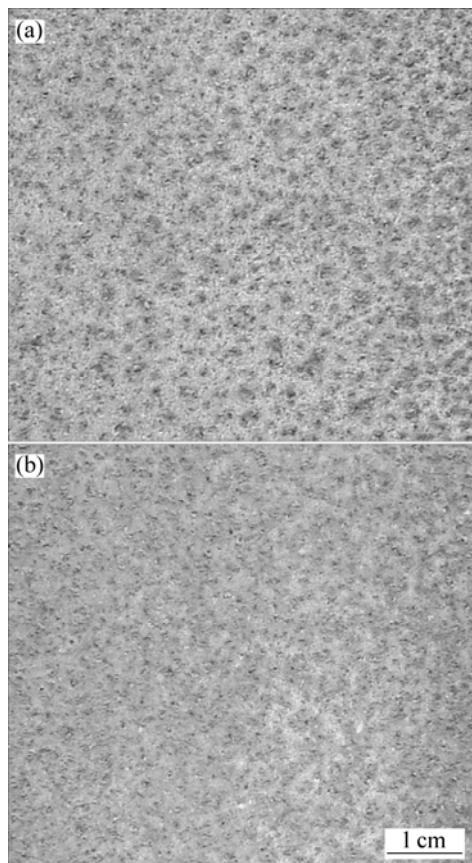


图 1 暴露于盐湖大气 0.5 a 和 1 a 的试样表面宏观形貌

Fig.1 Appearances of specimens exposed for 0.5 a and 1 a in salt lake atmosphere

2.3 腐蚀产物分析

对 0.5 a 和 1 a 的腐蚀表面进行 X 射线衍射分析(图 4), 结果表明, 检测到的腐蚀产物主要为 Al_2O_3 , 同时也检测到主要来自降尘的 SiO_2 。由于试样表面腐蚀以点蚀为主要特征, 附着的腐蚀产物相对较少, 而且表面沉积较多的盐土, 可能还有些其他腐蚀产物没检测出, 实验中将采用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)和电子探针进一步分析。

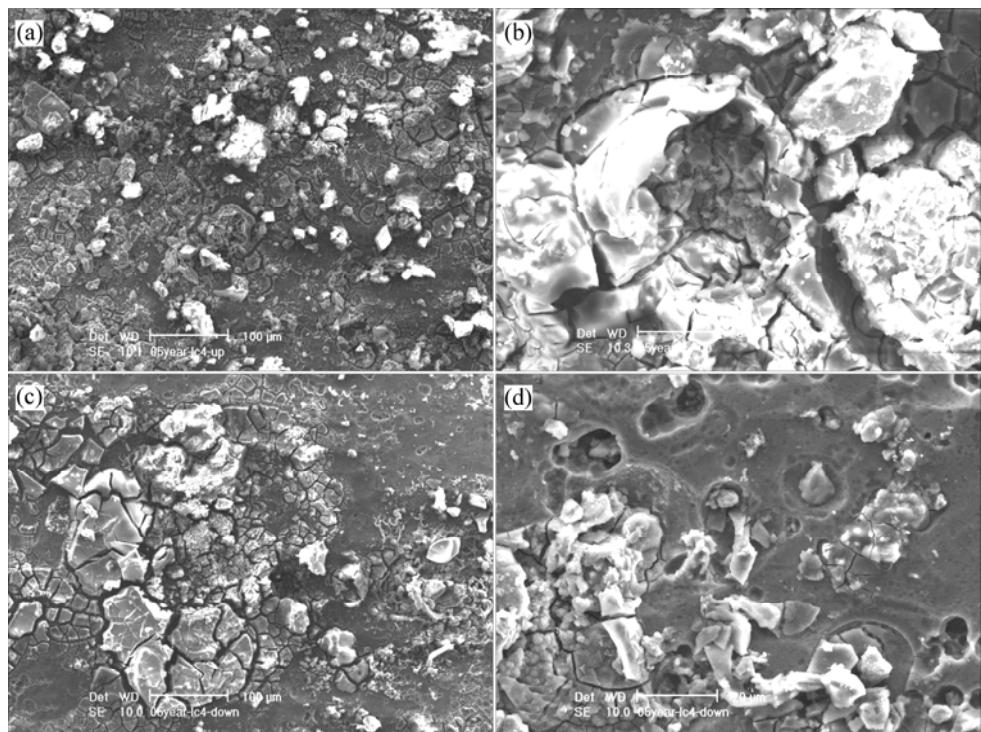


图2 暴露于盐湖大气 0.5 a 的试样表面微观形貌

Fig.2 Surface morphologies of specimens exposed in salt lake atmosphere for 0.5 a: (a) Skyward surface; (b) Magnification of part in Fig.2(a); (c) Field-ward surface; (d) Magnification of part in Fig.2(c)

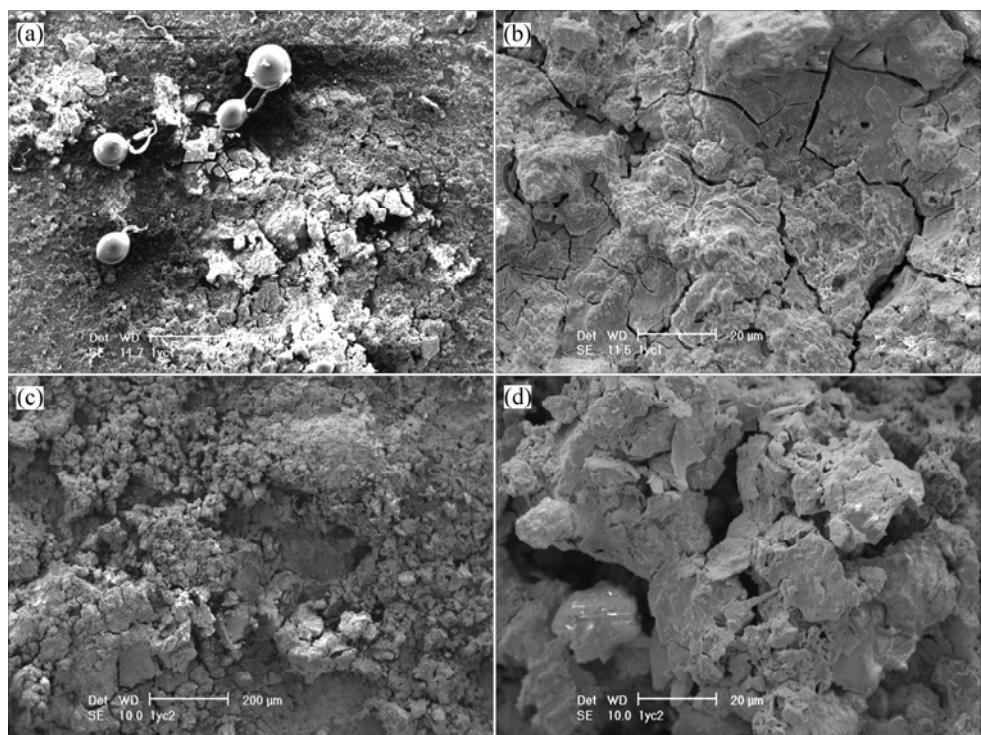


图3 暴露于盐湖大气 1 a 的试样表面微观形貌

Fig.3 Surface morphologies of specimens exposed in salt lake atmosphere for 1 a: (a) Skyward surface; (b) Magnification of part in Fig.3(a); (c) Field-ward surface; (d) Magnification of part in Fig.3(c)

表1 暴露于盐湖大气 0.5 a 和 1 a 的试样朝天面的化学成分
Table 1 Chemical compositions in skyward surface of specimens exposed for 0.5 a and 1 a (mass fraction, %)

Time/a	O	Mg	Al	Si
0.5	20.30	3.88	30.98	4.98
1	11.68	3.93	32.40	11.60
Time/a	S	Cl	K	Ca
0.5	1.33	34.70	1.32	3.52
1		17.41	1.44	1.99

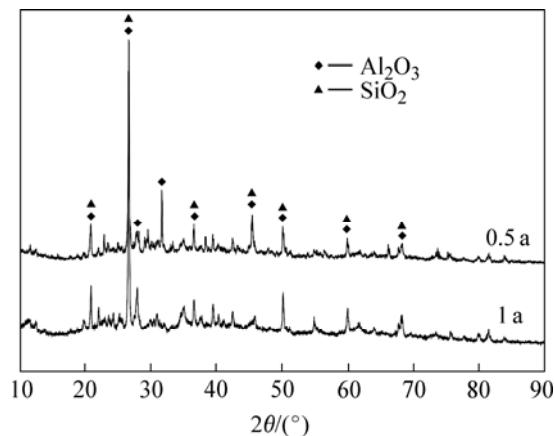


图4 暴露于盐湖大气 0.5 a 和 1 a 的试样表面腐蚀产物的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of corrosion products formed on specimens

图 5 所示为利用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)对 LC4 铝合金暴露 1 a 的朝天和朝地面的腐蚀产物分析谱, 表 2 所列为根据红外吸收峰位确定的腐蚀产

物。结果表明, 朝天和朝地面的腐蚀产物基本是相同的, 主要是 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 。证明含氯的盐参与了铝合金的大气腐蚀过程。

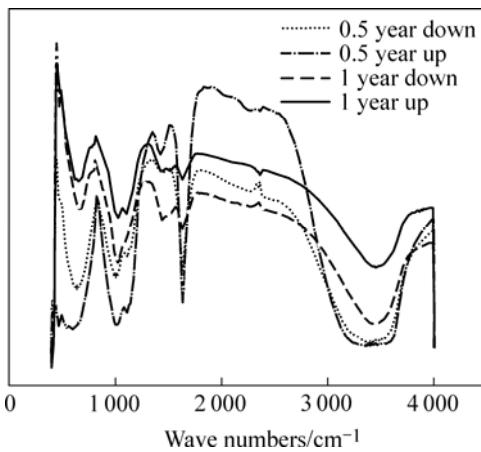


图5 暴露于盐湖大气 0.5 a 和 1 a 的试样表面红外光谱

Fig.5 IR spectra of LC4 specimens exposed in salt lake atmosphere for 0.5 a and 1 a

图 6 所示为 LC4 铝合金在格尔木盐污染大气环境中暴露 0.5 a 的截面形貌和元素的面分布, 图 6(a)所示为截面的背散射照片, 左侧是铝合金基体, 右侧是腐蚀产物层, 可见明显的腐蚀坑, 而且腐蚀产物比较疏松。从元素的面分布可知, 腐蚀产物层中含有大量的氧和铝, 较多的氯和硫及一定量的硅, 除硅是来自于尘土, 其他均是来自腐蚀产物。这一结果与 EDX 分析的结果基本一致, 进一步证实盐湖大气中的含氯和硫的盐参与了铝合金的大气腐蚀过程。

表2 暴露于盐湖大气 1 a 的试样表面腐蚀产物红外光谱分析结果

Table 2 FTIR results for corrosion products formed on 1 a exposed specimens

Corrosion direction	Experimental peak position/ cm ⁻¹	Corresponding compound	Reference peak position ^[9] /cm ⁻¹
Up	648.0	Al_2O_3	640
	1 029.8, 1 434.8	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$	1 010, 1 030, 1 440
	1 635.4	$\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$	1 630–1 640
	3 452.0	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	3 450–3 490
Down	659.6	Al_2O_3	640
	1 026.0, 1 442.5	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$	1 010, 1 030, 1 440
	1 635.4	$\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$	1 630–1 640
	3 444.3	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	3 450–3 490

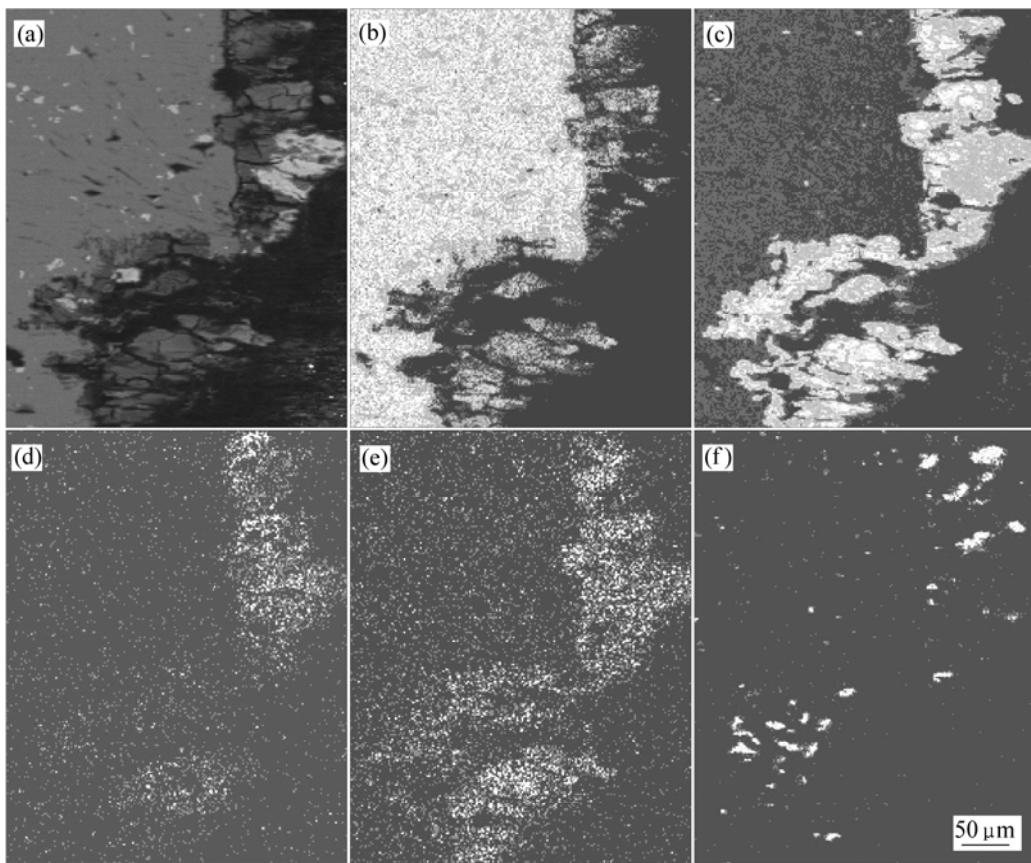


图6 暴露于盐湖大气 0.5 a 的试样截面形貌和元素的面分布

Fig.6 Back scatter electron image (BSEI) of cross section of skyward surface exposed in salt lake atmosphere for 0.5 a and planar elemental distribution of O, Cl, S, Si and Al: (a) Substrate morphology; (b) Al; (c) O; (d) S; (e) Cl; (f) Si

3 讨论

一般认为,暴露于大气中铝和铝合金经一系列的腐蚀而遭受破坏,其表面呈现3层的结构,铝和铝的自身氧化膜、氧化膜上的腐蚀产物层和大气污染物沉积形成的污染或薄液膜^[8]。表面氧化膜是铝合金具有耐大气腐蚀性的主要原因,铝和铝合金的氧化膜(γ -Al₂O₃)在室温的大气中就可以生成,而且非常迅速和致密,厚度为2.5~3 nm。也就是说,铝合金表面氧化膜在大气环境中具有自修复功能。

降雨、雾、表面蒸发浓缩的液层和铝表面小孔内的电解质等都会使铝处于腐蚀状态。若有水或水蒸气存在或者暴露在大气中几个月以后,最初形成的 γ -Al₂O₃的外层转变为一薄层 γ -AlOOH。然后,在 γ -AlOOH上又会覆盖上一层Al(OH)₃(也可写成Al₂O₃·3H₂O)。最终形成的膜有许多孔隙。显然,膜一部分与水结合使其转变成了氢氧化物,而其余部分只

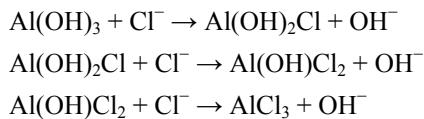
是单纯地渗入了水,水的渗入形成了一薄层氧化物的障碍物,这种障碍物有可能是缺陷,而且容易在含水的表面上发生一系列化学变化。在这种水溶液中,阴离子迅速地在缺陷处或氧化膜形成的位置与铝结合,表现为点蚀特征。根据大气化学组分对铝和铝合金化学、电化学反应的不同及形成的腐蚀产物的性质不同,存在着不同的腐蚀机制^[10-11]。

在我国西北格尔木盐湖大气环境下,由于较高浓度的盐分悬浮于大气中、混合于尘土中,极易沉降或沾附在金属表面,一方面大大增加了金属表面的吸湿性能,使得临界相对湿度降低,即使在大气相对湿度小于60%条件下,也易在金属表面形成不可见水膜,导致金属腐蚀反应发生;另一方面水膜中盐类的增加,也会加剧腐蚀反应过程。此外,Cl⁻易促使钝化膜破坏,引起点蚀,Cl⁻首先在铝表面的活性位发生吸附,这种吸附在氧化膜不完整或缺陷处增强,接下来发生吸附的离子与氧化膜的化学反应、氧化膜的减薄和裸露铝的直接溶解^[12-13]。另外,大气中含硫污染

物, 即悬浮于大气中的夹杂含硫盐的尘土颗粒或大气中的 SO_2 , 会沉降金属表面或溶于金属表面液膜, 一方面使液膜的酸性增加, 另一方面使 SO_4^{2-} 的含量增高, 酸化的结果也会导致氧化膜的破坏、使裸露的铝溶解^[14]。这些都会导致富盐大气环境下铝合金出现较为严重腐蚀。

朝天面与朝地面的差别在于: 前种条件下, 铝表面吸附的污染物和可溶性的腐蚀产物会因雨水而淋洗掉, 裸露的铝表面会再次形成氧化膜, 起到阻滞腐蚀的作用; 另外, 正面为阳光直接照射, 且空气流动性好, 也造成正面比反面液膜保留时间少; 后种条件下, 由于不存在雨水淋洗, 铝表面吸附的污染物和生成的腐蚀产物会更长时间地停留, 表面的润湿时间延长, 致使裸露的铝表面很难再次形成氧化膜, 因此, 朝地面比朝天面腐蚀更严重。

含有氯化物的腐蚀产物是可溶的, 大部分遇到雨水洗淋而流失掉, 因而不容易形成厚的氯化物腐蚀产物层, 但只要有 Cl^- 存在, 就会发生连续的结合反应而形成 AlCl_3 或羟基氯化铝, 其中的连续反应为^[12]:



4 结论

1) LC4 铝合金在格尔木盐污染大气环境中的腐蚀以点蚀为主要特征, 其腐蚀比普通大气环境中的腐蚀严重, 朝地面的腐蚀比朝天面更严重。

2) LC4 铝合金在格尔木盐污染大气环境中的腐蚀产物层中含有大量的氧和铝, 较多的氯和硫; 主要腐蚀产物为 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 含氯和硫的盐参与了铝合金的大气腐蚀过程, 并起到促进腐蚀的作用。

REFERENCES

- [1] Sowinski G, Sprowls D O. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley and Sons, 1982: 297-840.
- [2] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 117-121.
- [3] Godar H P, Jepson W B, Bothwell M R, et al. The Corrosion of Light Metals[M]. New York: John Wiley & Sons, 1967: 126-249.
- [4] 翁永基, 李相恒, 周长江, 等. 盐沉积量对埕岛海域大气腐蚀性分级的影响[J]. 油气储运, 2001, 20(7): 36-40.
- [5] CAO Chu-nan. Material Natural Environmental Corrosion of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 117-121.
- [6] WENG Yong-ji, LI Xiang-yi, ZHOU Chang-jiang, et al. The influence of salt deposition to grade for the Cheng island atmospheric corrosion of the sea area[J]. Oil and Gas Storage and Transportation, 2001, 20(7): 36-40.
- [7] Takemura M, Fujita S, Morita K, et al. Protectiveness of rust formed on weathering steel in atmosphere rich in air-born chloride particles[J]. Material and Environment, 2000, 49(2): 72-77.
- [8] 萧以德, 王光雍, 李晓刚, 等. 我国西部地区大气环境腐蚀性及材料腐蚀特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(4): 248-255.
- [9] XIAO Yi-de, WANG Guang-yong, LI Xiao-gang, et al. Characteration and corrosivity on materials exposed in atmosphere of west area[J]. Journal for Corrosion and Protection of Chinese, 2003, 23(4): 248-255.
- [10] Wood W G. Aluminum Cleaning and Finishing, Metal Handbook (Vol.5)[M]. Metals Park: American Society for Metals, 1982: 582-585.
- [11] Ferrer K S, Kelly R G. Comparison of methods of removal of corrosion products from AA20424-T3[J]. Corrosion, 2001, 57(2): 110-117.
- [12] Nyquist R A, Kagel R O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds[M]. New York: Academic Press, 1971: 1-18.
- [13] Leygraf C, Graedel T. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley and Sons, 2000: 251-260.
- [14] Schweitzer P A. Atmospheric Degradation and Corrosion Control[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1999: 14-29.
- [15] Elola A S, Otero T F, Porro A. Evolution of the pitting of aluminium exposed to the atmosphere [J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854-863.
- [16] Boxley C J, Watkins J J, White H S. Al_2O_3 film dissolution in aqueous chloride solutions[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(10): B38-B41.
- [17] Arshadi M A, Johnson J B, Wood G C. The influence of an isobutene SO_2 pollutant system on earlier stages of the atmospheric corrosion of metals [J]. Corrosion Sciences, 1983, 23: 763-776.

(编辑 陈爱华)