

铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的腐蚀行为

郑弃非, 孙霜青, 温军国, 李德富

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 将铝及铝合金 L3、LF21 和 LY12 置于在南疆沙漠大气环境下进行现场暴露试验, 利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和红外光谱仪(FTIR)分析腐蚀形貌、元素分布和腐蚀产物组成。结果表明: 在南疆沙漠大气环境中, 铝及铝合金发生较严重的大气腐蚀, 主要腐蚀产物为 Al_2O_3 和水合 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 铝及铝合金的腐蚀质量损失随暴露时间的变化遵循幂函数 $C=Kt^n$, 短期内随着暴露时间的延长腐蚀速率会不断下降; 地表浮土中的 MgCl_2 等成分的存在增加了金属表面的湿润时间, 浮土中较高的 pH 值以及氯离子和硫酸根离子等的共同作用促进了铝及铝合金在南疆沙漠大气环境下的腐蚀。

关键字: 铝; 铝合金; 大气腐蚀; 沙漠; 腐蚀形貌; 腐蚀产物

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

Atmospheric corrosion behaviors of aluminium and aluminium alloys in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China

ZHENG Qi-fei, SUN Shuang-qing, WEN Jun-guo, LI De-fu

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Atmospheric corrosion behaviors of typical aluminium and aluminium alloys L3, LF21 and LY12 were investigated in the desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China. The corrosion morphologies, elemental distribution and corrosion products were observed and analyzed by SEM, EDS and FTIR, respectively. The results demonstrate that the aluminium and aluminium alloys suffer more serious atmospheric corrosion in the atmosphere of desert saline soil, and the main products are Al_2O_3 and hydration $\text{Al}(\text{OH})_3$. The mass loss data of specimens with exposure time obey well with the power function of $C = Kt^n$, and the corrosion rates are with the extension of time in short term. The surface dust contains MgCl_2 that increases the wetness time of the metallic surface. Higher pH value, chloride ion and sulfate ion in the surface dust act as a stimulus to atmospheric corrosion of aluminium and aluminium alloys.

Key words: aluminium; aluminium alloys; atmospheric corrosion; desert; corrosion morphology; corrosion product

铝及铝合金由于其优异的性能, 广泛应用于建筑、食品、电子以及航空航天等领域, 已成为继钢铁之后用量最大的金属材料。铝及铝合金在大多数大气环境中具有较好的耐蚀性, 但在某些严酷的大气条件下会发生较严重的腐蚀^[1-2]。CORVO 等^[3]进行了铝在热带海洋大气环境下的暴露试验, 研究表明在高温高湿的大气环境中, 铝的腐蚀速率受到 Cl^- 及 SO_2 的沉积速率的影响。王振尧等^[4]通过 LC4 在格尔木盐湖大气环

境中的暴露试验, 认为空气中悬浮较高浓度的盐分和 Cl^- 会导致 LC4 发生较严重的腐蚀。朱红嫒等^[5]研究了 L3 和 LD2 在近海大气不同距海点的腐蚀行为, 发现距海岸线越近 Cl^- 浓度越高, L3 和 LD2 的腐蚀速率也越快。

我国西部的南疆沙漠, 降雨稀少, 蒸发量大, 年平均相对湿度只有 47%, 但是在考察中却发现该地区铝及铝合金发生了较严重的大气腐蚀^[6], 初步分析认

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50499331_3); 国家科技部基础条件平台建设资助项目(2005DKA10400-cj-2)

收稿日期: 2008-07-14; 修订日期: 2008-11-10

通讯作者: 郑弃非, 教授, 博士; 电话: 010-82241291; E-mail: zhengqf@grinm.com

为, 由于扬尘及沙尘暴作用而沉积在金属表面的沙漠盐渍土可能是造成铝等金属材料发生较严重大气腐蚀的主要原因。对于铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的腐蚀行为还未见研究报道。研究铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的腐蚀行为和规律, 对于深入认识我国南疆沙漠大气环境对于铝及铝合金腐蚀的影响, 为西部地区建设选材用材提供科学依据具有重要意义。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为3种常用铝及铝合金: 纯铝 L3、防锈铝 LF21 和硬铝 LY12, 其化学成分和热处理状态见表1。试样尺寸为 100 mm×50 mm×2.5 mm。其中 LY12 表面包覆纯铝 LB2。

表1 实验材料的化学成分和热处理状态 (mass fraction, %)

Table 1 Chemical compositions and temper of test materials (mass fraction, %)

Alloy	Temper	Fe	Si	Cu	Mn
L3	O	0.22	0.14	<0.015	<0.01
LF21	O	0.50	0.16	<0.15	1.13
LY12	T4	0.11	0.50	4.17	1.53
Alloy	Zn	Ni	Ti	Mg	Al
L3	<0.02	<0.02	0.018	<0.01	99.5
LF21	<0.1	0.10	<0.05	0.034	Bal.
LY12	0.30	0.10	0.15	1.47	Bal.

1.2 暴露方法和暴露地点

所有试样实验前经过丙酮除油, 蒸馏水冲洗, 无水乙醇脱水, 干燥后用分析天平称量, 称量精度为 0.1 mg。试样朝南暴露, 试样平面与水平面成 45° 固定在暴晒架上, 并于 0.25、0.5、1、和 2 a 后分批回收。暴露地点位于塔克拉玛干沙漠北沿的库尔勒市, 该地区年平均气温 11.0 °C, 年平均相对湿度 47%, 年平均降水量 48.9 mm, 年蒸发量 2 800.0 mm, 浮尘年平均 32 次, 扬沙年平均 35 次, 沙尘暴年平均 8 次。属于南疆地区典型的沙漠盐渍土大气环境。

1.3 实验分析

回收试样浸入到溶液(50 mL H₃PO₄+20 g CrO₃+1 L H₂O, 80 °C, 5 min)去除腐蚀产物, 用失重法评定其腐蚀速率。用数码相机微距功能观察记录试样表面的宏观形貌。用(HITACHI S4800)扫描电子显微镜

(SEM)观察腐蚀表面和截面腐蚀形貌, 用 SEM 附带的能谱仪(EDS)分析了腐蚀产物的元素和截面元素的面分布。刮下表面的腐蚀产物与溴化钾混合压片, 利用(Nicolet Magna-IR 750)Fourier 变换红外光谱仪分析其组成。收集地表浮土, 通过理化检验和 X 射线荧光光谱分析研究其理化性能和组成成分。

2 实验结果

2.1 腐蚀质量损失和腐蚀速率

2.1.1 腐蚀质量损失随暴露时间的变化

图1所示为3种铝及铝合金在库尔勒的腐蚀质量损失数据随暴露时间的变化曲线, 其中曲线是用幂函数 $C=Kt^n$ 进行拟合得到的曲线^[7-8]。式中 C 是腐蚀质量损失, g/m²; t 是暴露时间, a; K 和 n 都是常数。从图1中可以看出, 在南疆沙漠大气环境中, LY12 的腐蚀质量损失明显高于 L3 和 LF21 的腐蚀质量损失, LF21 的腐蚀质量损失与 L3 的腐蚀质量损失相近。拟合得到的腐蚀动力学参数 K 、 n 和相关系数 R^2 见表2。从表2中可以看出相关系数 R^2 都大于 0.94, 表明

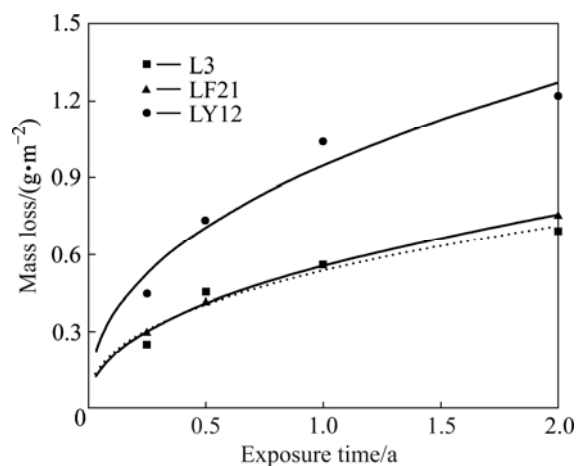


图1 3种铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的腐蚀质量损失随暴露时间的变化曲线

Fig.1 Mass loss data of specimens versus exposure time in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China

表2 3种铝及铝合金的动力学参数 K 、 n 和相关系数 R^2

Table 2 Corrosion kinetic parameters K , n , and correlation coefficient R^2 for specimens

Alloy	K	n	R^2
L3	0.20	0.41	0.94
LF21	0.19	0.44	0.99
LY12	0.33	0.42	0.95

铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的腐蚀质量损失随暴露时间的变化趋势符合幂函数规律。 n 值最大为 0.44, 说明在南疆沙漠大气环境中, 铝及铝合金在短期 2a 内随着暴露时间延长的腐蚀速率不断下降。

2.1.2 腐蚀速率

3 种铝及铝合金在库尔勒暴露 1 a 的腐蚀速率见表 3, 其平均腐蚀速率为 $0.27\text{ }\mu\text{m/a}$ 。图 2 所示为 3 种铝及铝合金在库尔勒和我国其它典型大气环境中暴露 1 a 时间平均腐蚀速率的对比图^[11]。从图中可以看出, 3 种铝及铝合金在库尔勒的平均腐蚀速率仅次于江津市(工业酸雨大气)和青岛市(海洋污染大气)的平均腐蚀速率, 明显高于其它地区的平均腐蚀速率。可见在干燥少雨的南疆沙漠大气环境中, 铝及铝合金发生了比较严重的大气腐蚀。

2.2 腐蚀形貌分析

2.2.1 宏观腐蚀形貌分析

随着暴露时间的延长, 3 种铝及铝合金表面腐蚀形貌由微小腐蚀点发展到小片腐蚀斑, 再发展到大量腐蚀麻点。图 3 所示为 3 种铝及铝合金在库尔勒暴露 0.5 和 2 a 时的表面宏观腐蚀形貌。暴露 0.5 a 时试样表面开始出现小片腐蚀斑(见图 3 点 A), 并覆盖有一层浮尘。暴露 2 a 时试样表面开始出现大量腐蚀麻点(图 3 点 B), 并且有大量的浮土附着并聚集在这些腐蚀麻

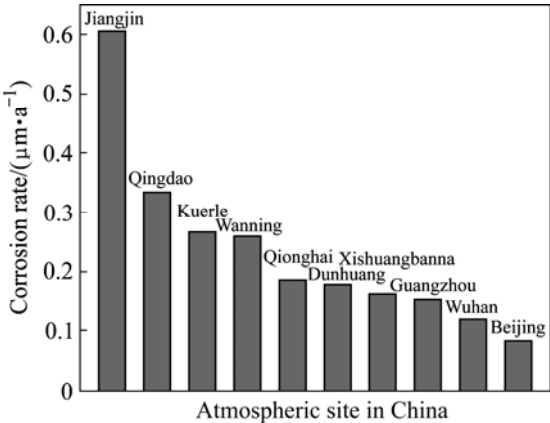


图 2 3 种铝及铝合金在典型大气环境中暴露 1 a 的平均腐蚀速率

Fig.2 Average corrosion rates of specimens exposed for 1 a at test sites in China

表 3 3 种铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中暴露 1 a 时的腐蚀速率

Table 3 Corrosion rates of specimens exposed for 1 a in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China ($\mu\text{m/a}$)			
L3	LF21	LY12	Average corrosion rate
0.21	0.21	0.38	0.27

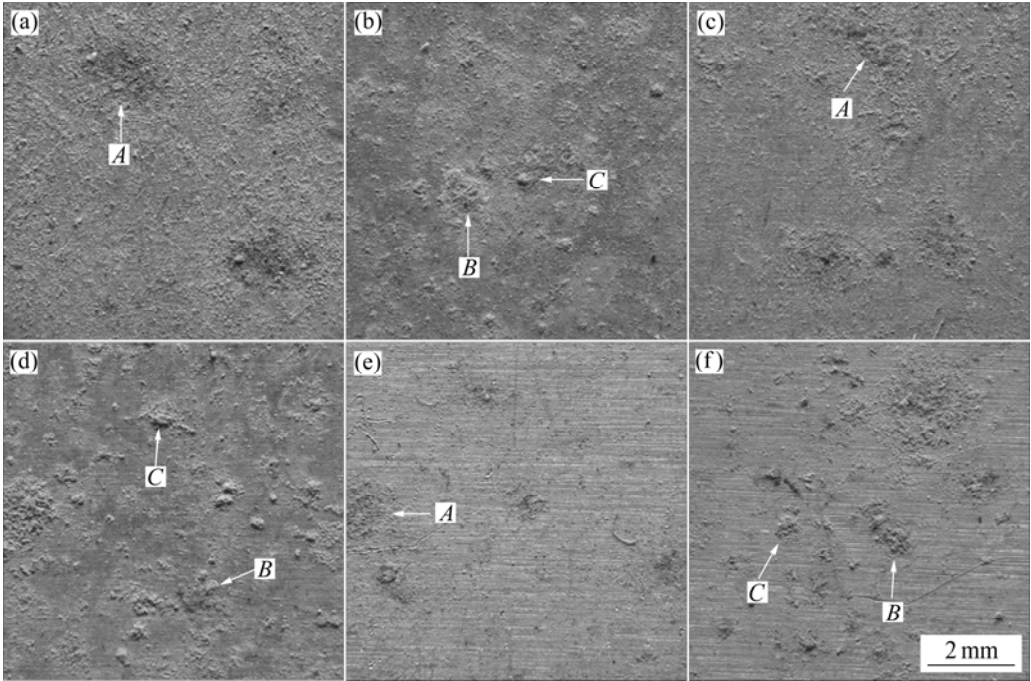


图 3 3 种铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的表面宏观形貌

Fig.3 Appearances of specimens in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China: (a) L3 for 0.5 a; (b) L3 for 2 a; (c) LF21 for 0.5 a; (d) LF21 for 2 a; (e) LY12 for 0.5 a; (f) LY12 for 2 a

点上(见图 3 点 C)。可见表面浮土参与了铝及铝合金的大气腐蚀过程。

2.2.2 微观腐蚀形貌分析

图 4 所示为 3 种铝及铝合金在库尔勒暴露 0.5 和 2 a 时的表面微观腐蚀形貌的(SEM)。从图中可以看到暴露 0.5 a 后, 腐蚀产物中就能观察到龟裂纹, 并且表面带有很多浮土。暴露 2 a 后, 表面附着层明显增厚, 腐蚀产物和大量浮土凝聚在一起, 从 LY12 表面还能观察到扩展到附着层表面的大片龟裂。表明由浮土和腐蚀产物构成的表面附着层对基体的保护性很差。

对 LY12 表面腐蚀产物的 EDS 分析结果见表 4。腐蚀产物中主要为 O、Al、Si、Cl 和 S 等元素。其中 O 和 Al 主要来自表面生成的氧化铝或氢氧化铝, 而其他元素主要来自浮土中的盐在表面的沉积。

2.2.3 截面腐蚀形貌分析

图 5 所示为 3 种铝及铝合金在库尔勒暴露 0.5 和 2 a 的截面腐蚀形貌(SEM)。从图中可以看出, 暴露 0.5 a 后, 3 种铝及铝合金表面出现比较浅的点蚀坑; 暴露 2 a 后, 表面的点蚀坑变深。LF21 暴露 2 a 后基体还出现裂纹, 有剥落腐蚀倾向。LY12 暴露 0.5 a 后就点蚀坑外出现比较厚的腐蚀产物, 腐蚀产物中存在龟裂, 露 2 a 后点蚀坑变深, 坑外附着一层疏松的腐蚀产物及浮土。

表 4 LY12 在在南疆沙漠大气环境中暴露 2 a 后表面腐蚀产物的化学成分

Table 4 Chemical compositions of corrosion products of LY12 exposed for 2 a in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China

Element	Mass fraction/%
C	0.47
O	55.82
Na	1.40
Mg	0.69
Al	24.35
Si	4.54
S	2.15
Cl	8.21
K	0.46
Ca	1.21
Fe	0.69

图 6 所示为 LY12 在暴露 2 a 后截面的元素的面分布。从元素的面分布可以看出, 在附着层中主要有 Al 和 O 元素, 对应铝表面生成的腐蚀产物氧化铝或氢氧化铝。附着层中还存在粒状分布的 Si、Mg 和 Ca 等元素以及弥散分布的 Cl 和 S 等元素, 对应浮土中的 Si、

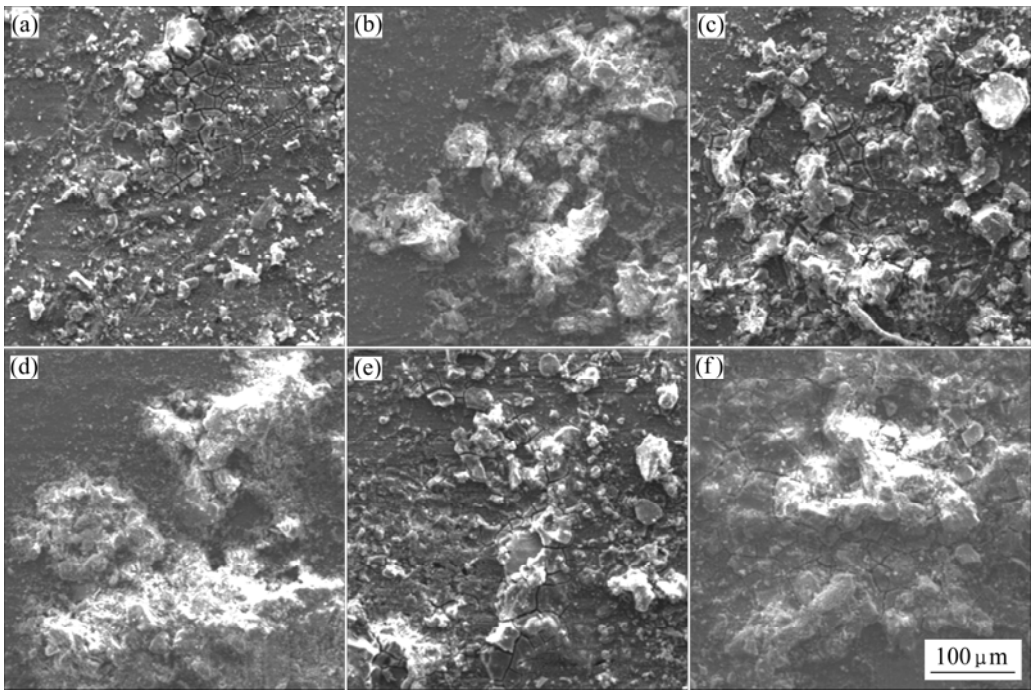


图 4 3 种铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的表面微观腐蚀形貌(SEM)

Fig.4 Surface morphologies (SEM) of specimens in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China: (a) L3 for 0.5 a; (b) L3 for 2 a; (c) LF21 for 0.5 a; (d) LF21 for 2 a; (e) LY12 for 0.5 a; (f) LY12 for 2 a

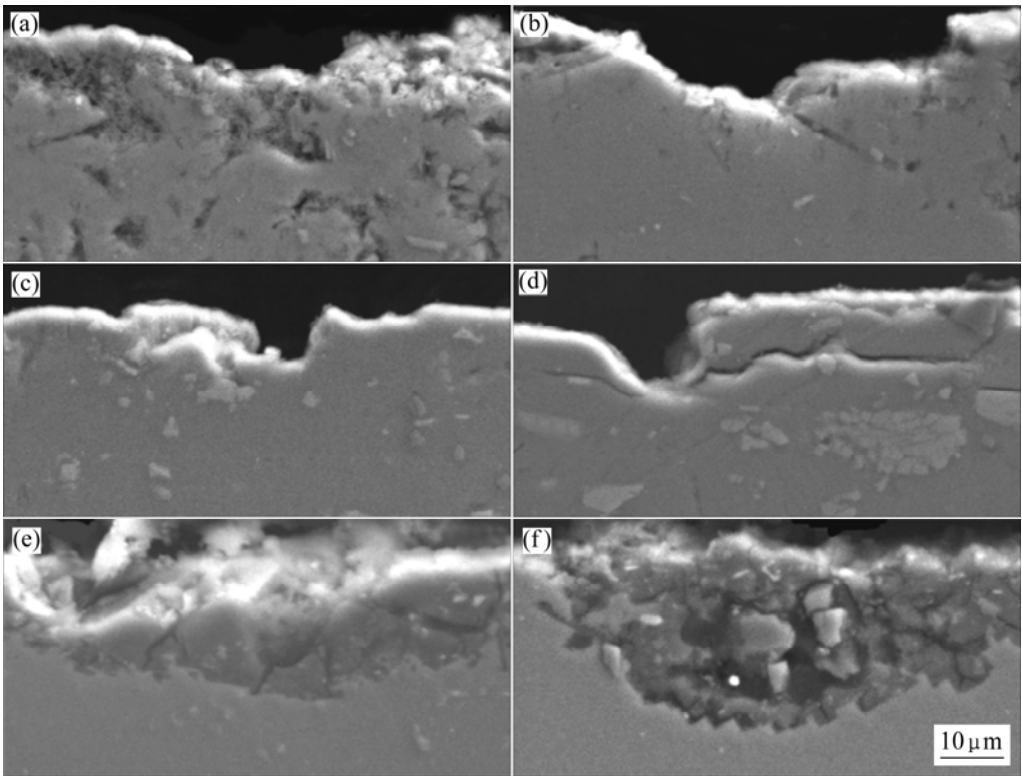


图 5 3 种铝及铝合金在南疆沙漠大气环境中的截面腐蚀形貌(SEM)

Fig.5 Cross-section morphologies (SEM) of specimens in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China: (a) L3 for 0.5 a; (b) L3 for 2 a; (c) LF21 for 0.5 a; (d) LF21 for 2 a; (e) LY12 for 0.5 a; (f) LY12 for 2 a

Mg、Ca 等元素的氧化物及它们的氯化物和硫酸盐等。截面元素面扫描的结果和表面腐蚀产物的 EDS 结果相吻合。

2.3 腐蚀产物分析

图 7 所示为 LY12 暴露 2 a 后腐蚀产物的 Fourier 变换红外光谱(FTIR)。根据红外吸收峰位确定其腐蚀产物主要是水合 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 及 SiO_2 等, 确认了表面 EDS 分析和截面元素面分析判断的结果。在一般大气环境中, 当铝暴露于大气中时, 表面可迅速生成一层致密的惰性氧化膜($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 在大气中放置几个月后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外层将转化为一薄层 $\gamma\text{-AlOOH}$, 最后转化为水合 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[9-11]。分析结果表明在南疆沙漠大气环境中, 铝表面生成的腐蚀产物与在一般大气环境生成的腐蚀产物基本相同。

3 分析和讨论

在库尔勒沙漠大气环境下, 含盐量高的地表土在大风扬尘及沙尘暴的作用下, 可大量沉积于试样表面。

对地表浮土的理化检验表明其可溶性盐的含量高达 6.6%, pH 值达到 9.2。虽然盐渍土的 pH 值已超出了铝的钝化区间(pH 值 4.5~8.5), 但库尔勒的平均相对湿度只有 47%, 大部分时间内, 铝表面的相对湿度应不会大于发生大气腐蚀的临界相对湿度(70%), 铝及铝合金不会发生严重的大气腐蚀。

但是, 从地表浮土可溶性盐的 X 射线荧光光谱结果可知(见表 5), 可溶性盐中主要含有 Na、Mg、Cl 和 S 等元素, 故浮土中有 NaCl 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 和 MgSO_4 等盐分。而对应 MgCl_2 、 NaCl 、 MgSO_4 和 Na_2SO_4

表 5 可溶性盐的 X 射线荧光光谱分析

Table 5 X-ray fluorescence analysis of soluble salts

Compound	Mass fraction/%
SO_3	32.16
Na_2O	26.51
Cl	18.79
MgO	13.66
CaO	6.08
K_2O	2.80

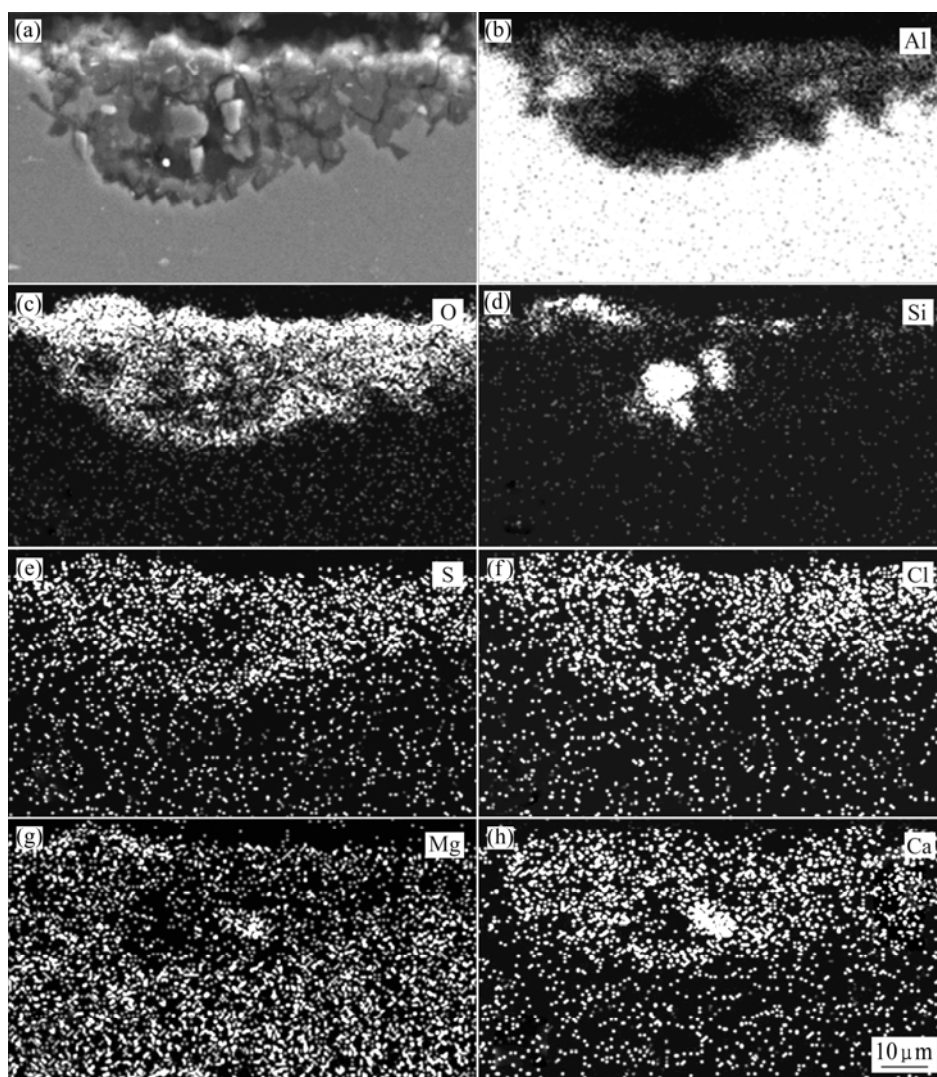


图6 在南疆沙漠大气环境中暴露 2 a 后 LY12 截面元素面分布

Fig.6 Cross-section planar elemental distributions of LY12 exposed for 2 a in desert atmosphere of southern Xinjiang Province, China: (a) Substrate morphology; (b) Al; (c) O; (d) Si; (e) S; (f) Cl; (g) Mg; (h) Ca

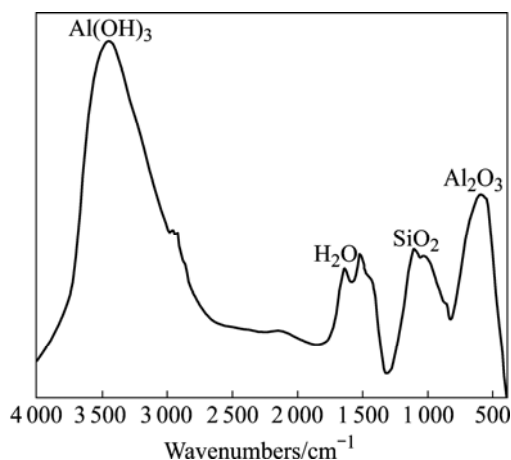
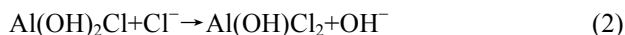
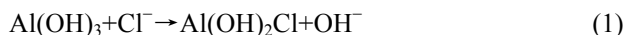


图7 LY12 在南疆沙漠大气环境中暴露 2 a 后腐蚀产物的红外光谱

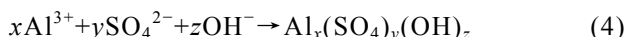
Fig.7 FTIR spectrum of corrosion products of LY12 exposed for 2 a in atmosphere of desert saline soil of southern Xinjiang Province, China

潮解点的相对湿度分别为 33%、75%、86%和 93%^[12], 其中 MgCl_2 的潮解点已远小于库尔勒大气的平均相对湿度 47%, 因此在南疆沙漠大气环境, 由于 MgCl_2 的潮解作用会有效增加了铝表面大于临界相对湿度的时间, 为铝发生大气腐蚀创造了必要条件, 再考虑到浮土较高 pH 值的影响, 铝及铝合金在相对干燥的南疆沙漠大气环境也会发生较严重的大气腐蚀。

在南疆沙漠大气环境下, 铝及铝合金能够发生严重腐蚀的另一个主要原因是地表浮土中存在 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。浮土中的 Cl^- 通过沉积的方式进入到腐蚀产物中。而 Cl^- 能够穿透和破坏铝表面的天然氧化层, 使得氧化膜失去保护性^[13]。也有人认为 Cl^- 和表面的腐蚀产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生连续的结合反应而形成可溶的 AlCl_3 或羟基氯化铝, 使得氧化膜失去保护性^[14-15]。



此外腐蚀产物中还发现了 S 元素, 这来自地表浮土中的硫酸盐, 如果水量合适或者酸性足够大, SO_4^{2-} 能够和从惰性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 腐蚀层分解出来的铝就形成水合硫酸铝^[15]:



从而减弱 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的保护作用。

4 结论

1) 在南疆沙漠大气环境中, 含盐量高的地表浮土沉积于金属表面会造成铝及铝合金发生较严重的大气腐蚀。铝及铝合金的腐蚀失重随暴露时间的变化遵循幂函数 $C=Kt^n$, 短期(2 a)内, 随着暴露时间的延长腐蚀速率会不断下降。

2) 南疆沙漠浮土中的 MgCl_2 等成分的存在增加了试样表面的湿润时间, 沙漠浮土中较高的 pH 值以及氯离子和硫酸根离子等的共同作用促进了铝及铝合金在南疆沙漠大气环境下的腐蚀。

3) 在南疆沙漠大气环境中, 随着暴露时间的延长, 铝及铝合金表面由微小腐蚀点发展到腐蚀斑, 再发展到大量腐蚀麻点, 并且有大量的浮土附着并凝聚在腐蚀产物上。主要腐蚀产物为 Al_2O_3 和水合 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

REFERENCES

- [1] FUENTE D, OTERO-HUERTA E, MORCILLO M. Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere[J]. Corrosion Science, 2007, 49(7): 3134–3148.
- [2] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 20–23.
ZHU Zu-fang. Resistance to corrosion of nonferrous metal and their application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 20–23.
- [3] CORVO F, PEREZ T, DZIB L R, MARTIN Y, CASTAÑEDA A, GONZALEZ E, PEREZ J. Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres[J]. Corrosion Science, 2008, 50(1): 220–230.
- [4] 王振尧, 李巧霞, 汪川, 韩薇, 于国才. LC4 铝合金在格尔木盐湖大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 24–29.
WANG Zhen-yao, LI Qiao-xia, WANG Chuan, HAN Wei, Yu

- Guo-cai. Corrosion behaviors of Al alloy LC4 in Geermu salt lake atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 24–29.
- [5] 朱红嫒, 郑弃非, 谢水生. 万宁地区铝及铝合金不同距海点的大气腐蚀研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 456–459.
ZHU Hong-man, ZHENG Qi-fei, XIE Shui-sheng. Study on atmospheric corrosion of aluminium and its alloy at different distance away from sea shore in Wanning marine environment [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(6): 456–459.
- [6] 萧以德, 王光雍, 李晓刚, 林安, 张三平, 秦晓洲, 王振尧, 梁彩凤, 郑弃非, 毛海荣. 我国西部地区大气环境腐蚀性及其材料腐蚀特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(4): 248–255.
XIAO Yi-de, WANG Guang-yong, LI Xiao-gang, LIN An, ZHANG Shan-ping, WANG Zhen-yao, LIANG Cai-feng, ZHENG Qi-fei, MAO Hai-ping. Corrosion behavior of atmospheric environment and corrosion feature of materials in our western area[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(4): 248–255.
- [7] NATESAN M, VENKATACHARI G, PALANISWAMY N. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3584–3608.
- [8] POURBAIX M. The liner bilogarithmic law for atmospheric corrosion[C]// AILOR W H. Atmospheric Corrosion. New York: John Wiley and Sons, 1982: 107–122.
- [9] SOWINSKI G, SPROWLS D O. Weathering of aluminum alloys[C]// AILOR W H. Atmospheric Corrosion. New York: John Wiley and Sons, 1982: 297–328.
- [10] 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: 108–124.
CAO Chu-nan. Material natural environmental corrosion of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 108–124.
- [11] LEYGRAF C, GRAEDEL T. Atmospheric Corrosion[M]. 韩恩厚等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 201–209.
LEYGRAF C, GRAEDEL T. Atmospheric Corrosion[M]. HAN En-hou et al, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 201–209.
- [12] Bengtsson Blücher D, SVENSSON J E, JOHANSSON L G. The influence of CO_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 and NaCl on the atmospheric corrosion of aluminum[J]. Corrosion Science, 2006, 48(7): 1848–1866.
- [13] 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.
- [14] 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 aluminium in alkaline solution[J]. Corrosion Science, 1999, 41(4): 653–667.
- [15] GRAEDEL T E. Corrosion mechanisms for aluminium exposed to the atmosphere[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 204–12.

(编辑 何学锋)