

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0011- 05

铝和铝合金的大气腐蚀研究现状^①

安百刚, 张学元, 韩恩厚, 李洪锡, 宋诗哲

(中国科学院 金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 综述了铝和铝合金的大气腐蚀特点和大气主要污染组分对铝的大气腐蚀影响。暴露于大气中的铝表面呈现三层结构, 即氧化铝和氢氧化铝层、其上的腐蚀产物层和最上层的污染物沉积形成的污染层。铝的硫酸盐是大气腐蚀层最丰富的腐蚀产物, 其次是铝的氯化物。着重阐述了 SO_2 , NO_2 , NO , O_3 , Cl^- 和存在的痕量大气有机物对铝的大气腐蚀行为影响。

[关键词] 铝合金; 大气腐蚀; 污染物

[中图分类号] TG 174. 2

[文献标识码] A

铝和铝合金广泛用于 交通、运输、建筑、电子、食品等领域, 近年来铝的用量也在逐年增加, 同时越来越多的铝及其合金被暴露于大气环境中。虽然铝及其合金在众多金属材料中属具有较好的耐大气腐蚀性的材料, 但随着大气环境的严酷性增强和对材料使用性能要求的提高, 对铝和铝合金的耐大气腐蚀性也提出了更高的要求。例如在航空领域, 铝和铝合金仍是制造飞机使用最广泛的结构材料。铝和铝合金在大气环境中的腐蚀, 不仅使维护和维修费用大大增加, 更重要的是缩短了飞机的寿命而造成巨大的经济损失。铝和铝合金大气腐蚀有其自身特点, 作者主要总结了一些大气主要污染物对铝及其合金大气腐蚀影响和铝及铝合金的大气腐蚀特征, 以对研究铝及其合金的大气腐蚀提供一些借鉴。

1 铝和铝合金的大气腐蚀特点

铝和铝合金的耐大气腐蚀性主要取决于其表面氧化膜的性质和其在不同环境中的稳定性^[1]。一般认为其在干燥的大气中是稳定的, 在潮湿的大气中有所下降, 特别是酸雨地区耐蚀性下降更为明显。海洋大气中的 Cl^- 对氧化膜有很强的破坏作用, 耐蚀性明显下降。铝一旦暴露于大气中, 其表面立即开始生成氧化膜, 最初形成的是一层致密的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 厚度约为 $2\sim 3\text{ nm}$ ^[2], 一旦有水或大量水蒸气存在, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外层将转化为薄层 $\gamma\text{-AlOOH}$ ^[3], $\gamma\text{-AlOOH}$

最后转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[4]。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有胶体性质, 铝的腐蚀也证明与这层氢氧化物的胶体特性有关^[5]。由于铝是一种具有高活性的两性金属, 即既可溶于酸又可溶于碱, 从波贝尔图看, 其在纯水中在 pH 小于 4 和 pH 大于 9 发生溶解, 而使其具有较强的局部腐蚀倾向。同时由于铝存在加工和晶界及沉淀相等缺陷^[6, 7], 一些活性阴离子会首先在这些表面活性位吸附^[8, 9], 对铝进行腐蚀攻击而使铝的大气腐蚀呈现明显的点蚀。

暴露于大气中的铝和铝合金经形成一系列的腐蚀产物而遭受腐蚀破坏。其表面呈现 3 层的结构, 即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层或薄液膜层。铝的腐蚀并非在表面上均匀进行, 而是主要发生在缺陷和晶界处, 因而表现为点蚀特征。在我国不同典型大气环境中 10 年的自然暴露实验表明, 所有铝和铝合金表面光泽消失, 有较多的灰黑色点蚀斑点, 并随环境的严酷性增加而增加。在润湿的大气环境中 LY12 硬铝合金发生了明显的剥蚀。由于铝的大气腐蚀的点蚀特征, 单独用传统的失重方法研究铝的大气腐蚀被认为是不够的。Eloia^[10, 11] 等研究了暴露于大气中的纯铝的点蚀分布, 发现暴露于侵蚀性大气的纯铝的点蚀密度在早期同时间呈线性规律, 长期暴露后趋于稳定; 最大和平均点蚀深度同暴露时间呈双对数关系。

铝和铝合金的大气腐蚀和许多其他环境下的腐蚀的很重要的特征是腐蚀速率随时间而减小。我国

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划专项基金资助项目(G19990650)

[收稿日期] 2001- 08- 26; [修订日期] 2001- 09- 11

[作者简介] 安百刚(1973-), 男, 工程师, 博士研究生。

在“八五”自然环境材料腐蚀数据积累及基础研究中,对 9 种典型铝及合金在 7 个大气暴露站进行了为期 10 年的挂片实验。结果表明,同种材料在不同环境、不同材料在同种环境及不同材料在不同环境下的腐蚀速率都不相同。多数材料的腐蚀速率随暴露时间的延长逐渐下降,最终接近一稳定值。不同大气环境下,铝和铝合金腐蚀速率趋于稳定的时间长短不同,腐蚀较轻的乡村(北京)、城市(广州、武汉)大气中,耐蚀性较好的铝材暴露 3 年后腐蚀速率趋于稳定,6 年左右可得到腐蚀速率稳定值。而在腐蚀较重的润湿工业(江津)、海洋(青岛、万宁)、湿热(琼海)大气中,各种铝材暴露 6 年后腐蚀速率才趋于稳定,10 年左右得到腐蚀速率稳定值。说明不同环境下铝和铝合金表面形成保护性腐蚀产物的时间及腐蚀产物的保护性强弱不同,腐蚀产物层对基体的保护作用强则腐蚀速率稳定快。

2 大气污染组分对铝及铝合金的大气腐蚀

大气相对湿度是影响所有金属大气腐蚀的一个共同因素,而大气化学组分对金属材料的大气腐蚀则依其与不同金属的化学、电化学反应不同及形成的腐蚀产物的性质不同而存在不同机制。尤其是大气污染组分被认为是加速金属大气腐蚀的主要因素。对于铝而言,其氯离子的腐蚀敏感性最为明显^[12],铝的硫酸盐也被发现是铝大气腐蚀最为丰富的腐蚀产物,其次是铝的氯化物。许多研究也发现^[13~16]大气中 NO_2 , NO , O_3 和有机物及工业烟尘也会对铝的大气腐蚀产生不同的影响。

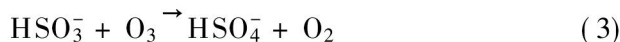
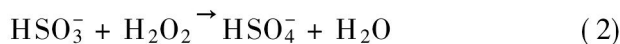
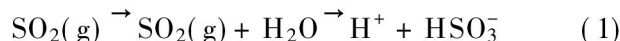
大气污染物主要以两种形式传输到金属表面,即干沉积和湿沉积形式。这也导致金属表面存在与大气同样丰富的化学组分。 SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , HCO_3^- , H^+ , NH_4^+ 及某些金属离子是存在于金属表面最为普遍的组分^[10],它们都对金属的大气腐蚀产生不同程度的影响。

2.1 SO_2 , NO_2 和 NO 对铝及铝合金的大气腐蚀

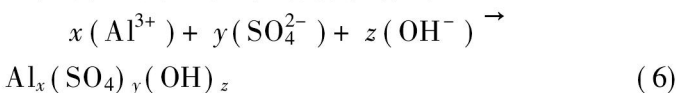
大气中的 SO_2 , NO_2 和 NO 主要来源于燃料燃烧排放的气体。它们或者通过大气化学作用在大气中被氧化形成相应的酸或盐沉积于金属表面,或直接沉积溶解于金属表面薄液膜,通过某些金属离子的催化氧化形成相应的酸或盐影响金属的大气腐蚀。值得注意的是,由于 SO_2 和 NO_2 等污染气体的

大量排放,全球许多地区都出现了酸雨。酸雨不仅威胁人类生存环境,而且也大大加速了许多材料的大气腐蚀破坏^[17],对于铝而言,酸雨和高速公路去冰盐的存在大大加速了汽车用铝合金的腐蚀,而使其必须选用更昂贵的铝材^[18]。

实验室和户外暴露实验已经证实 SO_2 能够加速铝的大气腐蚀^[15, 19],式(1)~(5)描述了大气中 SO_2 的转化过程。



SO_2 沉积于表面液膜的结果,一方面使液膜表面酸性增加,另一方面使 SO_4^{2-} 含量升高。酸化的结果会直接导致氧化膜的破坏、使裸露的铝溶解。溶解释放的 Al^{3+} 与表面吸附的 SO_4^{2-} 经一系列化学步骤最终形成稳定难溶铝的硫酸盐化合物,这种腐蚀产物的形成对铝具有保护作用。



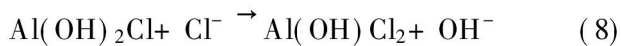
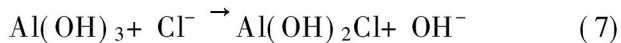
Al 对 SO_2 具有较好的腐蚀阻抗正是由于这种腐蚀产物的保护作用。

NO_2 和 NO 最终被氧化为 NO_3^- 的形式沉积于金属表面。尽管 NO_2 对铝的腐蚀较弱,但其仍能够加速铝的大气腐蚀。由于铝的硝酸盐都是易溶的,铝的大气腐蚀产物未发现铝的氮化物^[20]。在 NO_2 单独气氛下,用 AES 也未检测到铝氮的化合物^[12]。一种普遍情况是 NO_2 和 SO_2 同时存在下, NO_2 和 SO_2 对某些金属的大气腐蚀具有协同作用^[20]。对于铝而言所获得的实验结果却存在分歧, Sydbarger 和 Vannerberg^[21] 研究瞬时存在的 NO_2 和 SO_2 时,发现其腐蚀速率小于 SO_2 单独存在条件下铝的腐蚀速率,而 Johansson^[22] 发现在高湿度下, NO_2 的加入明显加速了铝的腐蚀。

2.2 Cl^- 对铝及铝合金的大气腐蚀

无论是在水溶液或暴露于大气环境中, Cl^- 是铝发生点蚀的主要原因。铝的氯化物也被发现是仅次于铝的硫酸盐的大气腐蚀产物。大气中的 Cl^- 主要通过气相 HCl 、含氯的有机气体、降雨、海盐粒子等沉积进入表面水层,液膜中 Cl^- 首先在铝表面的活性位发生吸附,大量实验证实氯离子的吸附是铝发生点蚀的最初步骤。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^[10]。铝的含氯化合物的易溶解性阻碍了表面氯的腐蚀产物层的形成, 但有限的部分 Cl^- 仍被纳入了腐蚀层^[5]。在某些腐蚀产物中主要以 AlCl_3 存在, 由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经一系列的氯化步骤形成, $\text{Al}(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}$ 被认为是 OH^- 和在铝表面氧化膜竞争吸附的结果^[23]。

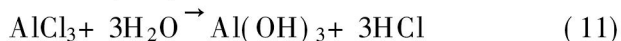


铝的点蚀内的溶液组分与点蚀外部或本体溶液存在明显不同^[24], 由于点蚀内外溶液的不充分混合, 点蚀外部的 OH^- 累积应等于点蚀内部的累积, 点蚀外的高 OH^- 将造成点蚀内的高酸度, 使点蚀增强。

一种较为典型的情况是, 在制造集成电路的铝膜的蚀刻过程中, 由于使用的蚀刻剂通常是含有氯的气体如 CCl_4 , BCl_3 或 SiCl_4 ^[25, 26], 如果干蚀刻过程中, 残余的氯未被完全去除, 铝将发生迅速的腐蚀:



如果存在水或水蒸气, 腐蚀产物 AlCl_3 将发生水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[31]:



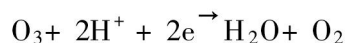
反应 (10) 和 (11) 形成了一个催化循环, 产生了对铝的连续的腐蚀破坏。

对于存在其它大气组分, 象 SO_2 , NO_2 和 Cl^- 共同存在时对大气腐蚀影响相关研究很少, 一些实验^[28, 29]发现了在 Cl^- 溶液中, SO_4^{2-} 加入会增强铝的腐蚀, 而 NO_3^- 则抑制了铝的腐蚀。在大气暴露的情况下, SO_2 和 Cl^- 共同存在的情况较二者单独存在的情况腐蚀严重^[15]。

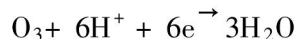
2.3 O_3 对铝及铝合金的大气腐蚀

有关 O_3 对金属的大气腐蚀行为的研究相对较少, 大多数文献只阐述了由于 O_3 对 NO_2 和 SO_2 的氧化作用而间接影响金属的大气腐蚀行为^[30, 31]。在这方面 Oesch 和 Faller 在研究结果应引起对 O_3 的注意^[13], 他们研究 SO_2 , NO_2 , NO , O_3 对铝、铜、锌的大气腐蚀影响时发现, 对于所研究的金属 O_3 都呈最强的腐蚀攻击。对于铝, 各气氛的腐蚀性强弱依次为 O_3 , SO_2 , NO_2 , NO , 并且从表面水层提取的溶液分析, 显示 O_3 气氛下的溶液呈现最低

的 pH 值。直到现在 O_3 被认为主要通过氧化 H_2S , SO_2 , NO_2 而作为大气腐蚀的一种潜在加速剂。而 Oesch 和 Faller 的实验证明, O_3 本身也能加速金属的大气腐蚀, 其展现的高腐蚀速率可能归因于 O_3 的去极化反应:



$$\varphi^\ominus = 2.08 - 0.061 \text{ pH} + 0.03 \lg [p(\text{O}_3)/p(\text{O}_2)] \quad (12)$$



$$\varphi^\ominus = 1.5 - 0.069 \text{ pH} + 0.096 \lg [p(\text{O}_3)] \quad (13)$$

2.4 有机物及烟尘对铝及铝合金的大气腐蚀

大气中微量存在的有机物和固体颗粒沉降也会对金属材料的大气腐蚀产生影响。对于有机物, 铝在浓醋酸和甲酸溶液中会发生明显的腐蚀^[32], 但铝对它们也具有较高的腐蚀阻抗^[33], 一薄层的醋酸确实能够抑制铝的腐蚀^[34]。一些含羟基的有机物也被发现能够对铝的腐蚀产生抑制作用^[35]。然而对于大气条件下, 这些痕量组分和相对大量组分共同存在的实际情况对金属材料的腐蚀影响更应值得注意。实际上高度污染的工业大气不仅含有大量 SO_2 , 还产生大量烟尘和因未充分燃烧产生的碳氢化合物。它们一同对材料的大气腐蚀产生影响, 而这方面的研究尚不多。在这方面, Johnson 等^[14]研究了工业烟尘及其与 SO_2 共同存在下对 Fe, Zn, Al 的大气腐蚀影响, 结果对于所研究的几种材料, 工业烟尘都使其腐蚀增强, 烟尘的存在也增强了 SO_2 对材料的腐蚀。在大气中的碳氢化合物, 异丁烷是相对丰富的痕量污染物, 其主要来源于燃料燃烧过程和生物过程。Arshadi^[15]在研究时发现, 在洁净的空气中异丁烷能够抑制 Fe 的腐蚀, 然而对 Al, Cu, Zn 几乎无影响; 在 SO_2 存在条件下, 抑制了 Fe 的腐蚀, 然而却增强了 Al, Cu, Zn 的腐蚀。

3 结语

铝及其合金的大气腐蚀与它们所处的环境密切相关, 润湿的工业大气、海洋大气、工业污染大气是铝相对易腐蚀环境。大气污染组分通过沉积金属表面形成薄液膜层而直接影响铝的大气腐蚀行为。对于铝而言, 不同型号的铝材在同一环境中的腐蚀速率可能相差几倍, 同种铝材在不同环境下的腐蚀速率也会有较大差异。因而在铝合金的使用中, 应根据需要和所使役环境来选择种类, 以达到经济和

适用的效果。另外, 由于表面氧化膜是铝及其合金良好抗大气腐蚀性的重要原因, 因而通过阳极氧化增加氧化膜厚度和保护性也可以改善铝的耐大气腐蚀性能。

[REFERENCES]

- [1] WANG Guang-yong(王光雍), WANG Hai-jiang(王海江), LI Xing-lian(李兴廉), et al. Corrosion and Protection in Nature Environment(自然环境的腐蚀与防护) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 26.
- [2] Godard H P, Jepson W B, Bothwell M R, et al. Corrosion of Light Metals [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967. 3– 4.
- [3] Hunter M J, Fowels P. Natural and thermally formed oxide films on aluminum [J]. J Electrochem Soc, 1956, 103: 482– 485.
- [4] Friel J J. Atmospheric corrosion products on Al, Zn, and AlZn metallic coatings [J]. Corrosion, 1986, 42: 422– 426.
- [5] Liepina L, Kadek V. Conditions for disruption of the primary film during corrosion of aluminum in natural solutions [J]. Corros Sci, 1966, 6(3– 4): 177– 181.
- [6] Furneaux R C, Thompson G E, Wood G C. The application of ultramicrotomy to the electronoptical examination of surface films on aluminum [J]. Corros Sci, 1978, 18: 853– 881.
- [7] Wada T, Sugimoto M, Ajiki T. Relationship between width and spacing of Al electrodes and Al corrosion on simulated microelectronic circuit patterns [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134: 649– 653.
- [8] Richardson J A, Wood G C. A study of the pitting of Al by scanning electron microscopy [J]. Corros Sci, 1970, 10: 313– 323.
- [9] Richardson J A, Wood G C. The interpretation of impedance changes on oxide-coated aluminum produced by immersion in inhibitive and corrosive aqueous media [J]. J Electrochem Soc, 1973, 120: 193– 202.
- [10] 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.
- [11] Elola A S, Otero T F, Porro A. Corrosion caused by the atmosphere on 1050 aluminum in the Basque country [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1993, 44: 10– 19.
- [12] Foley R T. Localized corrosion of aluminum alloys—A Review [J]. Corrosion, 1986, 42: 277– 288.
- [13] Oesch S, Faller M. Environmental effects on materials: the effects of the air pollutants SO₂, NO₂, NO, and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminum. A short literature survey and result of laboratory exposure [J]. Corros Sci, 1997, 39: 1505– 1530.
- [14] Johnson J B, Skerry B S, Wood G C. The influence of smoke and isobutane on corrosion in sulfure dioxide polluted environment [J]. J Electrochem Soc, 1983, 130(8): 1650– 1656.
- [15] Arshadi M A, Johnson J B, Wood G C. The influence of an isobutane-SO₂ pollutant system on earlier stages of the atmospheric corrosion of metals [J]. Corros Sci, 1983, 23: 763– 776.
- [16] Elshawesh F, Elagaili M, Elwaer A. Comparison of corrosion-sectional image analysis with weight change measurements for assessing non-uniform attack during corrosion test of aluminum [J]. Br Corros J, 1993, 28(2): 103– 106.
- [17] Frederick W L. Effects of acidic deposition on the atmospheric deterioration of materials [J]. Material Performance, 1987, 6: 12– 19.
- [18] Baboian R. Materials Degradation Caused by Acid Rain [Z]. Texas Instruments, Inc Texas, 1985. 213– 226.
- [19] Graedel T E. Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(4): 204– 212.
- [20] Mendoza A R, Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals [J]. Corros Sci, 2000, 42: 1123– 1147.
- [21] Sydberger T, Vannerberg N G. The influence of the relative humidity and corrosion products on the adsorption of sulfure dioxide on metal surface [J]. Corros Sci, 1972, 12: 775– 784.
- [22] Mansfeld F, Haagenrud S E, Kucera V, et al. Corrosion Effects of Acid Deposition and Corrosion of Electronic Materials [M]. Pennington: The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, NJ, 1986. 267– 276.
- [23] Nguyen T H, Foley R T. The chemical nature of aluminum corrosion [J]. J Electrochem Soc, 1980, 127: 2563– 2572.
- [24] Edeleanu C, Evans U. The causes of the localized character of corrosion on aluminum [J]. Trans Faraday Soc, 1951, 47: 1121– 1135.
- [25] Schaible P M, Metzger W C, Anderson J P. Reactive ion etching of aluminum and aluminum alloys in an plasma coating halogen species [J]. J Vac Sci Technol, 1978, 15: 334– 337.
- [26] Light R W. Reactive ion etching aluminum/silicon [J]. J Electrochem Soc, 1983, 30: 2225– 2230.
- [27] Lee W Y, Eldridge J M, Schwartz G C. Reactive ion etching induced corrosion of Al and Al-Cu films [J]. J

- Appl Phys, 1981, 52: 2994– 2999.
- [28] Nguyen T H, Foley R T. The chemical nature of aluminum corrosion [J]. J Electrochem Soc, 1982, 129: 27– 32.
- [29] Pyun S I, Moon S M, Ahn S H, et al. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution [J]. Corros Sci, 1999, 41: 653– 667.
- [30] Johnson J B, Montgomery M, Thompson G E, et al. The influence of combustion-derived pollutants on limestone deterioration: 1 The dry deposition of pollutants gases [J]. Corros Sci, 1996, 38: 105– 131.
- [31] Graedel T E. Mechanism for the atmospheric corrosion of carbon stone [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147 (3): 1006– 1009.
- [32] Penninger J. Corrosion inhibitors for aluminum [J]. Henkel Kommanditgesellschaft, Aktien off Gaz, 1987, 3: 129– 137.
- [33] Ab El-Nader H M, Mostafa M R, Abu El-Reash G M. The inhibitive effect of some O-hydroxy acetophenone benzoyl hydrozone derivatives toward the corrosion of aluminum in Hydrochloric acid solution [J]. Bull Soc Chim Fr, 1988, 3: 462– 465.
- [34] Shu Q Q, Love P J, Bayman A, et al. Aluminum corrosion: Correlations of corrosion rate with surface coverage and tunneling spectra of organic inhibitors [J]. Appl Surf Sci, 1982, 13: 374– 388.
- [35] Saleh R M, Ismail A A, El Hosary A A. Corrosion inhibition by occurring substances — IX. The effect of the aqueous extracts of some seeds, leaves, fruits and fruit-peels on the corrosion of Al in NaOH [J]. Corros Sci, 1983, 23: 1239– 1241.

Research situation of atmospheric corrosion of aluminum and aluminum alloys

AN Baigang, ZHANG Xueyuan, HAN Enhou, LI Hongxi, SONG Shirzhe
(State Key Lab for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China)

[Abstract] The properties of atmospheric corrosion of aluminum and aluminum alloys and the effect of principal pollutants of atmosphere on corrosion of aluminum and aluminum alloy were summarized. A three layer of aluminum exposed to atmosphere is identified: the aluminum and its native oxide, the corrosion layer atop oxide aluminum, and a surface contamination layer. Sulfate species have been found to be the most abundant constituents of corrosion layers. Chloride species are the next most common corrosion product. The emphasis was on the effect of SO_2 , NO_2 , NO , O_3 , Cl^- and atmospheric trace organic on the atmosphere corrosion of aluminum and aluminum alloys.

[Key words] aluminum; atmospheric corrosion; atmospheric pollutants

(编辑 吴家泉)