

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0631 - 04

铝在含 SO₂ 湿润/干燥环境中的腐蚀规律^①

韩 薇, 王振尧, 于国才, 汪 俊

(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: 利用气体腐蚀试验箱、红外光谱和扫描电镜研究了铝在含 SO₂ 的湿润气氛—不含 SO₂ 的干燥气氛循环的加速试验条件下的腐蚀规律。并进行了未加 SO₂ 而其它试验条件相同的对比试验。试验共分别进行 5 个周期 (120 h)。随着时间延长, SO₂ 的腐蚀性作用明显加强, 铝的腐蚀表现出正指数变化规律, 即铝的腐蚀速率随时间延长不断增加。结果还显示出铝在含 SO₂ 的潮湿环境中很难形成保护性好的 Al₂O₃ 膜, 铝在此试验环境中的腐蚀产物为 Al₂(SO₄)₃·18H₂O。在未加 SO₂ 的对比试验环境中铝的腐蚀轻微, 5 个周期累计质量增加仅为 0.043 g/m², 腐蚀质量损失明显小于加 SO₂ 时的腐蚀质量损失; 试样表面仍很光亮。

关键词: 铝; 大气腐蚀; SO₂

中图分类号: TG 173.3

文献标识码: A

铝是大气中广泛使用的一种常用耐蚀材料。随着工业现代化进程加快, 城市大气污染日益加剧。来自工业废气、汽车尾气及燃料烟气等的污染物 SO₂ 几乎使所有金属腐蚀加速, 受 SO₂ 污染的大气是腐蚀性最强的大气环境^[1]。因此 SO₂ 对金属腐蚀影响一直是大气腐蚀研究领域的重要课题之一。研究工作主要以户外污染大气暴露试验和室内不同浓度 SO₂ 模拟气氛暴露试验研究展开^[2~7]。为评价金属的耐蚀性, 也常以 SO₂ 作加速剂进行加速腐蚀试验。但大多实验都是在单一 SO₂ 浓度和湿度环境中进行的。而自然环境中大气腐蚀过程很复杂, 它是在湿润和干燥循环中完成的, 而且受此过程的长短影响最大。本文作者研究了铝在含 SO₂ 的湿润气氛—不含 SO₂ 的干燥气氛循环的加速试验条件下的腐蚀规律。

1 实验

试验材料为 L4 纯铝。其杂质含量(质量分数)为 Fe 0.27%, Si 0.2%。试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm。试样用金相砂纸打磨至 600[#], 清水冲洗后酒精脱水、丙酮除油、干燥。加 SO₂ 的加速腐蚀试验按国标 GB9789—88 在 GS—3C 型气体腐蚀试验机的试验箱中进行。箱内温度控制在 40 ℃, 湿度接近 98%。每天向试验箱内通入 0.2 L SO₂ 气体, 箱底

放入蒸馏水。试样先在箱内暴露 8 h, 然后在室内大气环境(温度为 19 ℃, 湿度为 56%)中暴露 16 h, 不断重复形成湿润与干燥的循环。每 24 h(1 个周期)取出一批试样, 进行质量分析和表面分析。并按同样方法进行了未加 SO₂ 气体的对比试验。在扫描电镜下观察腐蚀形貌, 用 X 射线衍射及红外光谱检测腐蚀产物。试验共进行 5 个周期。

2 实验结果与讨论

铝在大气中有很好的耐蚀性, 因为铝暴露于大气中可迅速生成一层很薄的且能自动修复的氧化物, 这层氧化物致密、附着性好且具有保护性^[8]。在水溶液中, 铝的表面形成氢氧化铝、氧化铝及它们的水和物的腐蚀产物层。铝在未加 SO₂ 但其它试验条件相同的对比试验结果表明, 湿润与干燥交替环境中铝几乎不腐蚀, 5 个周期累计质量增加为 0.043 g/m², 腐蚀质量损失明显小于加 SO₂ 时的腐蚀损失; 试样表面仍很光亮。说明铝在湿润/干燥过程形成的腐蚀产物对铝仍具有很好的保护性。但介质中存在 SO₂ 时, SO₂ 参与腐蚀过程, 使铝的腐蚀规律发生很大变化。

2.1 腐蚀形态与腐蚀规律

铝在以 SO₂ 为加速剂的加速腐蚀试验环境中,

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650)

收稿日期: 2002-08-23; 修订日期: 2002-10-22

作者简介: 韩 薇(1960-), 女, 副研究员, 硕士。

通讯联系人: 韩 薇, 副研究员; 电话: 024-23893544; E-mail: whan@imr.ac.cn

第 1 周期后腐蚀不够明显,随着试验进行,腐蚀加重,试样表面被灰白色腐蚀产物所覆盖。第 5 周期试验结束后总的平均质量增加为 39.63 g/m^2 ,是无 SO_2 对比试验的 921 倍。图 1 所示为各周期腐蚀试验后铝试样表面腐蚀形态的扫描电镜像。可见 1 周期加速腐蚀试验后试样表面比较光滑,未见明显的腐蚀与局部腐蚀(图 1(a))。第 2 周期试验后试样表面已完全被呈网状的腐蚀产物所覆盖,腐蚀产物膜局部隆起,呈龟裂状(图 1(b))。随着试验时间延长,腐蚀产物膜的龟裂逐步向四周扩展,龟裂的面积增大,龟裂的腐蚀产物膜片之间缝隙加宽,一些腐蚀产物膜片已经松动,呈凸凹不平状(图 1(c),(d))。这与 Oesch 等^[5]在低浓度与相对湿度 90% 的模拟试验环境中取得的试验结果基本一致。说明铝在含 SO_2 加速腐蚀试验环境中不仅腐蚀速度快,产生较厚的腐蚀产物层,而且这层腐蚀产物不够致密。随着试验周期的增加和干湿交替的作用,增厚的腐蚀产物层出现内应力而发生龟裂。并随着试验进行,龟裂裂纹加宽,外层的腐蚀产物局部松动,附着不牢固。这是造成腐蚀性介质容易到达铝表面使腐蚀加速的原因之一。

图 2 所示是铝在 SO_2 加速腐蚀试验环境中腐蚀质量损失随时间的变化曲线。很明显,实验数据与

拟合曲线基本重合,即腐蚀质量损失随时间延长呈正指数变化规律。拟合曲线方程为 $\Delta m = 0.129 + 1.203\exp(0.0169t)$ 。说明铝在以 SO_2 为加速剂的加速腐蚀试验环境中,腐蚀质量损失随时间延长呈正指数增加,即腐蚀质量损失增加速度愈来愈快。而铝在乡村、海洋和城市工业大气或在其它实验条件下的腐蚀速率基本上都是由高向低递减或不变的,腐蚀速率也非常低,自然大气中的腐蚀速率 $\leq 0.79 \mu\text{m/a}^{[7-9]}$ 。铝的耐蚀性源自它暴露于大气初期表面就形成了致密的 Al_2O_3 膜^[8]。虽然污染大气中铝的腐蚀速率明显增加^[9-11],但 SO_2 的存在并未完全破坏铝在大气环境中形成的 Al_2O_3 膜的保护性。本试验环境中铝腐蚀加速,说明 SO_2 的浓度超过一定范围后,铝表面原有的 Al_2O_3 膜被破坏,而在此环境中产生的腐蚀产物不能形成致密的保护膜。铝腐蚀加速的原因与此环境中生成的腐蚀产物的性质密切相关。

2.2 腐蚀产物分析

图 3 所示为经 5 周期加速腐蚀试验后试样表面扫描电镜能谱 EDX 分析结果。可见腐蚀产物中有氧,硫和铝 3 种元素。各周期加速腐蚀试验后试样表面红外反射吸收光谱见图 4。红外吸收峰显示出

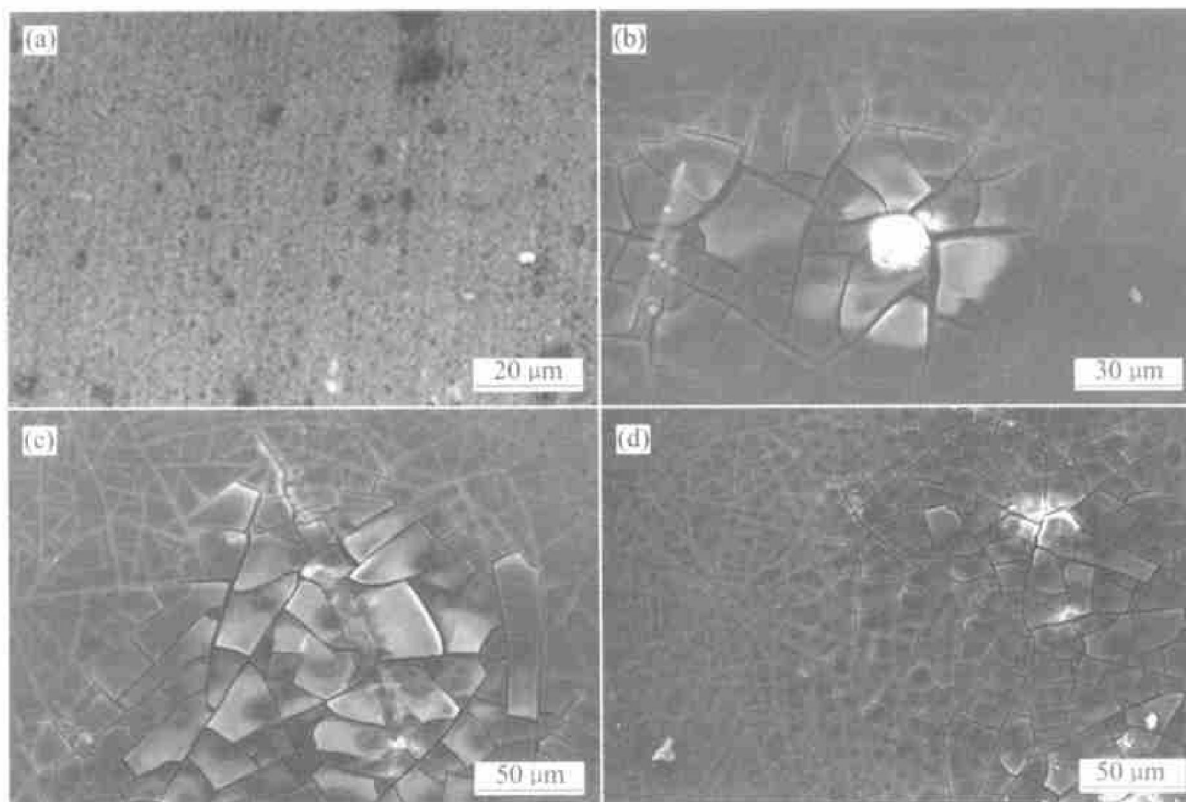


图 1 各周期试验后铝表面的扫描电镜像

Fig. 1 SEM micrographs of surface of aluminum after exposure in test environments

(a) -24 h; (b) -48 h; (c) -72 h; (d) -120 h

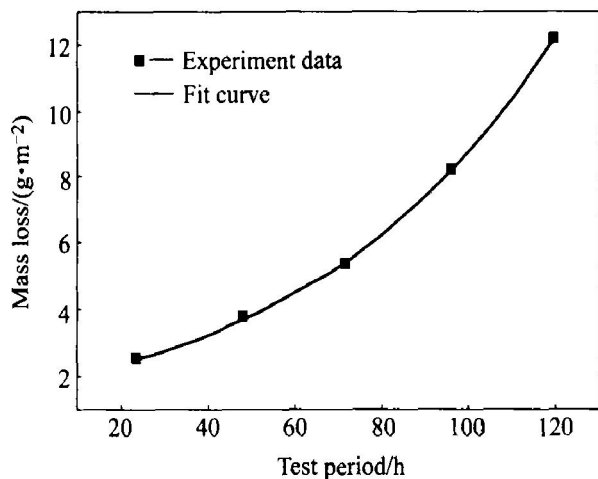
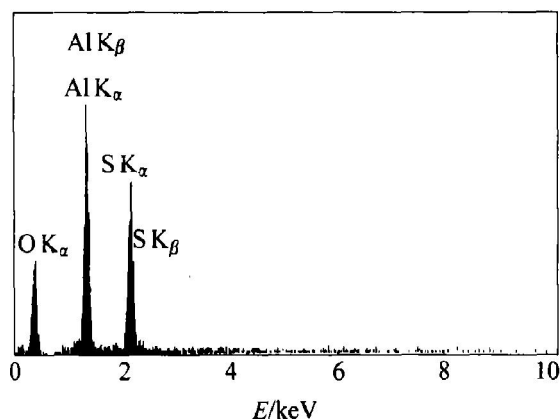
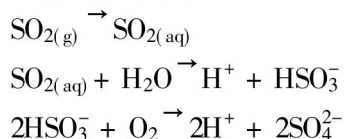


图 2 铝在试验环境中的腐蚀质量损失

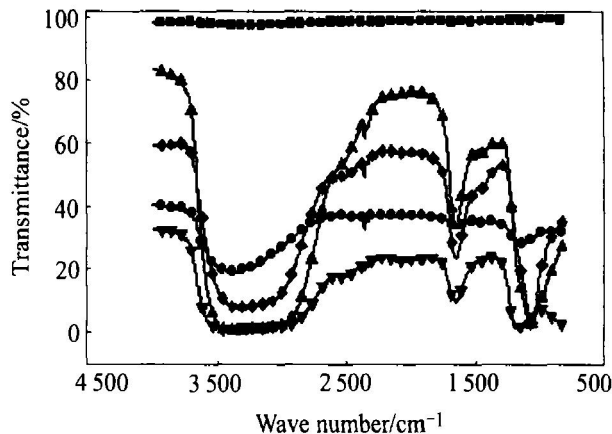
Fig. 2 Mass loss for aluminium in test environment

图 3 5 周期加速腐蚀试验后
试样表面扫描电镜能谱 EDX 分析Fig. 3 Result of EDX after 5 cycles
in acceleration corrosive test

加速腐蚀试验后试样表面腐蚀产物膜的成分主要为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。由于 SO_2 在水中和潮湿环境中具有高的水溶性和吸附性, SO_2 在金属表面的吸附量随相对湿度增大显著增加。但与铁和锌不同, 当相对湿度大于 90% 时, SO_2 在有腐蚀产物覆盖的铝表面的吸附量为光亮铝表面的吸附量的几倍乃至几十倍^[10]。吸附和溶解的 SO_2 能进行快速氧化反应使铝表面吸附的水膜酸化:



电位-pH 图显示出水中形成的铝的氧化膜在 $\text{pH} < 4$ 和 $\text{pH} > 8.5$ 是不稳定的^[11]。因此在含 SO_2 的湿润/干燥循环的加速试验条件下, 铝表面原有的在自然大气环境中形成的 Al_2O_3 膜被破坏, 取而代之

图 4 各周期加速腐蚀试验后
试样表面红外反射吸收光谱Fig. 4 IR spectrum of aluminium after every
cycle accelerate corrosive test

的是硫酸盐产物膜。本试验环境中铝腐蚀加速, 说明 SO_2 对铝腐蚀起主要作用, 铝的腐蚀产物主要为铝的硫酸盐。

3 结论

在 SO_2 湿润/干燥循环的加速腐蚀试验中, 铝的腐蚀速率随时间延长不断增加, 表现出正指数变化规律: $\Delta m = 0.129 + 1.203\exp(0.0169t)$ 。结果还显示出铝在含 SO_2 潮湿环境中表面形成酸性介质后很难形成保护性好的 Al_2O_3 膜, 在此试验环境中铝的腐蚀产物主要为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。在未加 SO_2 的对比试验环境中铝的腐蚀轻微, 5 个周期质量累计增加仅为 0.043 g/m^2 , 腐蚀质量损失明显小于加 SO_2 时的腐蚀质量损失; 试样表面仍很光亮。

REFERENCES

- [1] Brown P W, Masters L W. Factors affecting the corrosion of metals in the atmosphere[A]. Atmospheric Corrosion Proc Conf[C]. Hollywood, FL, New York: Wiley J & Sons Inc, 1982. 5 - 10.
- [2] Vashi R T, Patel H G. Atmospheric corrosion study of baroda industrial area[J]. Bulletin of Electrochemistry, 1997, 13 (8 - 9): 343 - 347.
- [3] Kobus J. Long-term atmospheric corrosion monitoring[J]. Materials and Corrosion-werkstoffeund Korrosion, 2000, 51 (2): 104 - 108.
- [4] Vashi R T, Malek G M, Champaneri V A, et al. Atmospheric corrosion study at ankleshwar industrial area[J]. Bulletin of Electrochemistry, 2002, 18 (2): 91 - 96.

- [5] Oesch S, Faller M. Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO_2 , NO_2 , NO and O_3 on the corrosion of copper, zinc and aluminum[J]. Corros Sci, 1997, 39(9): 1505 - 1530.
- [6] Vilche J R, Varela F E, Acuna G, et al. A survey of Argentinean atmospheric corrosion: I —aluminum and zinc samples[J]. Corros Sci, 1995, 37(6): 941 - 961.
- [7] Mendoza A R, Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals[J]. Corros Sci, 2000, 42: 1123 - 1147.
- [8] Godard H P, Jepson W B, Bothwell M R, et al. The Corrosion of Light Metals[M]. New York: Wiley J & Sons Inc, 1967. 3 - 97.
- [9] Arshadi M A, Johnson J B, Wood G C. The influence of an isobutane — SO_2 pollutant system on the earlier stages of the atmospheric corrosion of metals[J]. Corros Sci, 1983, 23(7): 763 - 776.
- [10] Johnson J B, Skerry B S, Wood G C. The influence of smoke and isobutane on corrosion in sulfur dioxide polluted environment[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130(8): 1650 - 1656.
- [11] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution[M]. Huston, Texas, NACE, 1974, 172.

Corrosion of aluminum in wet/ dry environment containing SO_2

HAN Wei, WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, WANG Jun

(The State Key Laboratory of Corrosion and Protection of Metals,

Institute of Metal Research, the Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The corrosion of aluminum in wet/ dry environment containing SO_2 was studied by using IR and SEM. The compared test without SO_2 was also carried out. The test went on for 5 cycles (120 h). The corrosive effect of SO_2 became strong during the test. The corrosion of aluminum followed a function of positive exponent. It shows that the corrosion rate of aluminum increases with time. The results also indicate that, a protect film of Al_2O_3 can not form on aluminum in wet environment containing SO_2 . The main corrosion product in the test environment is $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. The aluminum was corroded lightly in the compared test environment, and the mass increase was only 0.043 g/m^2 . The corrosion mass loss was smaller obviously than that in accelerate corrosive environment containing SO_2 . The surface of specimens was still shiny compared with that with SO_2 .

Key words: aluminum; atmospheric corrosion; SO_2

(编辑 黄劲松)