

文章编号: 1004-0609(2003)05-1246-06

我国海域海水对防锈铝合金的 腐蚀性及其材料因素影响的规律^①

林乐耘, 赵月红

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 通过铝镁合金在我国青岛、厦门、榆林各海域海水经 16 a 及短期海水的腐蚀实验结果, 分析了我国海域海水腐蚀行为的主要规律: 厦门海域的海水对铝镁系防锈铝合金构成相对苛刻的腐蚀环境。不同防锈铝合金的耐蚀性能不同, 且其腐蚀行为与不同的海水环境因素密切相关, 使用不同的防锈铝合金来评定各海域海水腐蚀性, 所得的排序不同。合金不同表面状态对海水腐蚀行为的影响依海域及合金而异, 在腐蚀性较强的海水中, 不同浓度酸洗状态带来的腐蚀行为差异可被逐步加大, 但对不同海域海水腐蚀性的评定未构成大的影响。原始出厂态的耐蚀性能受合金类型及其原始表面膜质量的影响, 其用于评定海水腐蚀性会比酸洗态带来更多不确定因素。杂质等缺陷的存在增大了点蚀发生的随机性, 也给腐蚀性的评定带来一定的干扰。

关键词: 海水腐蚀性; 防锈铝合金; 表面状态; 点蚀深度

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

铝合金的海水腐蚀行为, 既受到海水环境因素的影响, 也取决于合金自身的组织结构和表面状态^[1-3]。海水环境主要指不同海域和不同海洋深度, 其影响因素主要包括温度、盐度、溶解氧含量、pH 值、海水流速以及通常与盐度相对应的 CO₂-碳酸盐体系^[4-6]。天然海水对金属腐蚀影响是多因素的综合结果, 对不同的金属会有不同的环境因素起主要作用, 因此研究天然海水的腐蚀性, 必须考虑合金组织的影响。此外, 合金表面状态的影响亦十分重要。铝合金应用到工程中时, 通常的表面状态是出厂态, 即是在热处理过程中形成的氧化膜覆盖表面的状态。因此, 美国 ASTM 标准 G1-90(94 年重新审定) 推荐, 在腐蚀暴露试验中, 以使用出厂态表面投放试样为最佳方案。但该标准又提出, 为了对金属或环境进行研究, 碱洗加酸洗这种被称为是标准的表面状态也可被推荐使用。20 世纪 80 年代初, 国家自然科学基金环境腐蚀重大项目海水分项在投放试样时, 制定了以标准表面状态(碱洗加酸洗处理) 试样进行投放的方案, 其目的是避免由于出厂态表面膜的厚度、表面质量等方面的差异给腐蚀结果带来影响^[7]。但存在以下 2 个问题: 1) 标准态处理试样的腐蚀结果与实际服役的原始出厂态的腐蚀行为相关性如何; 2) 标准态处理会不会带来新

的腐蚀行为的差异。

本文作者所介绍的使用铝合金腐蚀数据评定我国海域海水腐蚀性的工作侧重于材料因素, 包括合金类型、表面状态以及夹杂物等在评定海水腐蚀性中所产生的影响。

1 实验

实验材料为 180YS 和 LF3M 合金板材, 取自东北轻合金有限公司, 厚度为 2.0 mm(用于短期暴露)、5.0 mm(用于长期暴露的 180YS) 和 3.5 mm(用于长期暴露的 LF3M), 长与宽尺寸分别为 200 mm, 100 mm。

材料的化学成分和力学性能分别为:

LF3M Al 3.86Mg-0.4Mn-0.18Fe-0.5Si, σ_b = 228 MPa, δ = 25.5%;

180YS Al 5.63Mg-0.57Mn-0.18Fe-0.12Si-0.07Ti-0.13Cr, σ_b = 395 MPa, δ = 16.6%。

暴露地点为青岛(QD)、厦门(XM)和榆林(YL)海水腐蚀试验站的全浸区, 暴露方法符合国标^[8]。获得的数据为年均腐蚀速度及平均点蚀深度(10 点平均)。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071012, 59899142-1)

作者简介: 林乐耘(1947-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 林乐耘, 教授, 北京有色金属研究总院; 电话: 010-82241287; 传真: 010-82241290; E-mail: lly@mail.grim.com.cn

收稿日期: 2002-10-22; 修订日期: 2003-04-21

为考察表面状态的影响, 特制备表面状态不同的试样, 它们是:

1 号为加工出厂态样品, 带有高温热处理时形成的氧化膜, 称为原始态(Orig_i.);

2 号为碱(10% NaOH 溶液)洗后又经过 30% 酸(硝酸溶液)洗的样品, 为标准法处理得到的表面状态, 简称 30% (标准态);

3 号为碱(1% NaOH 溶液)洗加 10% 酸(硝酸溶液)洗样品, 为近似标准法处理的表面状态, 简称 10%;

4 号为经硫酸阳极氧化及高温水封孔处理的样品, 简称氧化(Oxid_i.).

为考察材质对铝合金局部腐蚀行为的影响, 特别是夹杂物及其在材料中分布的影响, 将 180YS 板材试样进行不同时间的酸洗, 得到不同减薄的试样, 并从该系列试样切片, 进行扫描电镜观察和成

分分析。

2 结果和讨论

图 1 所示为防锈铝 LF3M 和 180YS 在 16 a 的实海全浸暴露表现出腐蚀行为: LF3M 的年均腐蚀速度偏高, 随时间变化的规律性不强(4 a 和 16 a 的数据都比较反常), 局部腐蚀深度数据比较规律, 但也表现出腐蚀严重, 到 16 a 时在厦门站的试样已经穿孔; 180YS 的情况有所不同, 年平均腐蚀速度数据随时间变化在各站都具有非常好的规律, 其中青岛站和厦门站的数据使用指数函数回归, 榆林站的数据使用幂函数回归, 均得到非常满意的相关系数(见图 1)。数据的规律性反应出试验方法的可行性和实验数据的可靠性。与平均腐蚀速度数据相比, 180YS 的局部腐蚀深度数据规律稍差, 但也呈

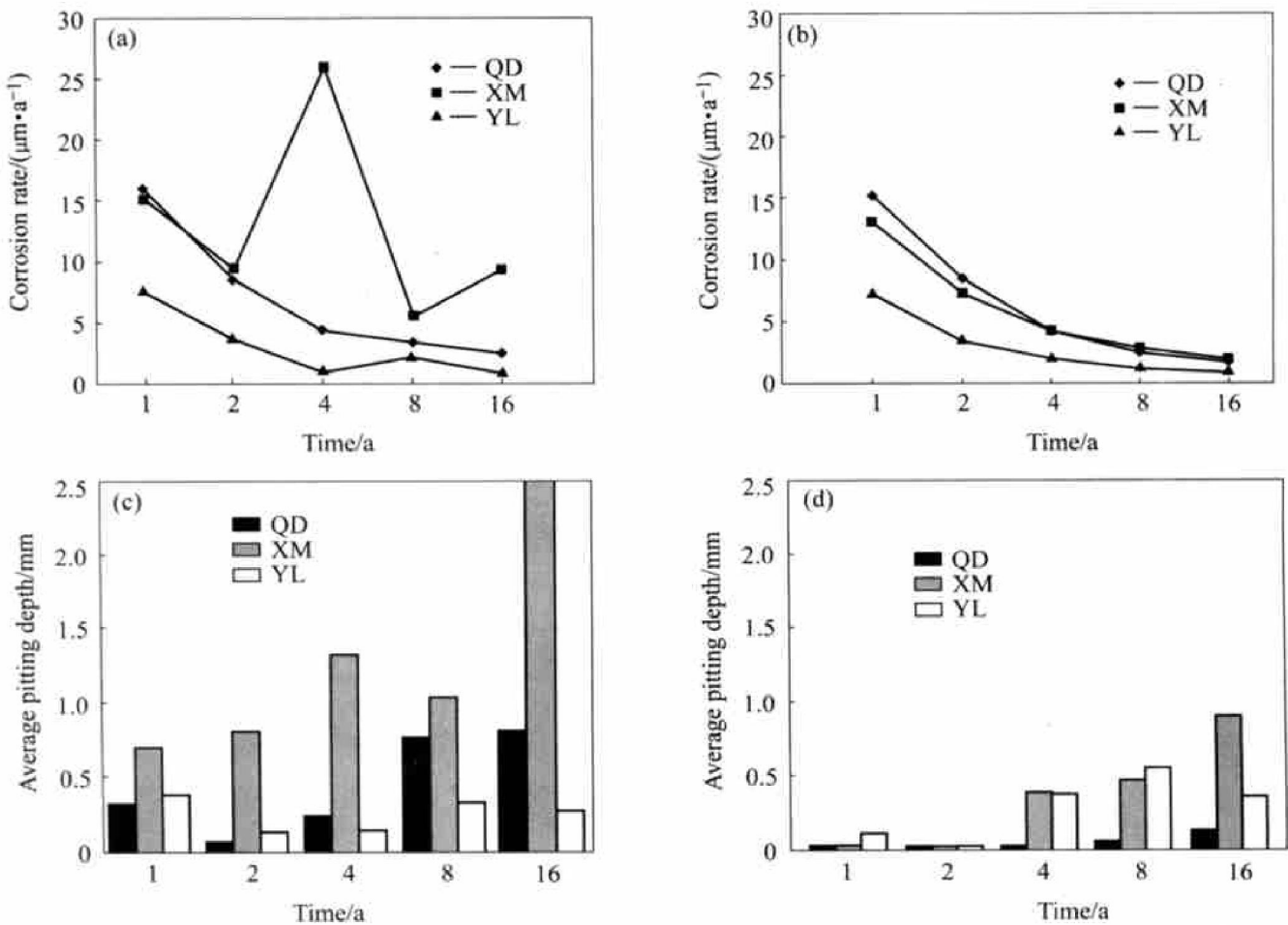


图 1 LF3M 和 180YS 两种铝镁合金在不同海域暴露的平均腐蚀速度和平均点蚀深度数据

Fig. 1 Average corrosion rates and average pitting depths of LF3M and 180YS Al-Mg alloys exposed in different sites

(a), (c) —LF3M; (b), (d) —180YS;

(Regression functions and relative coefficients of 180YS alloy:

$y(QD) = 25.719e^{-0.5688x}$, $R^2 = 0.996$; $y(XM) = 20.048e^{-0.4891x}$, $R^2 = 0.994$; $y(YL) = 7.9294x^{-1.2574}$, $R^2 = 0.989$)

随时间延长而逐渐增大的趋势,且 180YS 局部腐蚀深度数据较 LF3M 的要小得多,到 16 a 时在厦门站只有 0.91 mm 的深度。由于铝合金局部腐蚀数据比年均腐蚀速度数据高 1~2 个数量级,在评定海水腐蚀性时,若根据年均腐蚀速度数据和平均点蚀深度数据评定的结果不同,则应以后者的评定结果为准;若未发生局部腐蚀,则用腐蚀速度数据评定。

从图 1 看出厦门海域海水对铝镁合金的腐蚀相对严重,根据平均点蚀深度数据来评定,厦门海域的海水对铝镁合金具有较强的腐蚀。其原因,林乐耘等已从厦门海水环境因素的特殊性方面进行了分析,并阐明了电解质效应及其加速铝镁合金局部腐蚀的电化学机理^[9, 10]。从图 1 还可以看出另一个重要现象:在我国海域海水全浸暴露的条件下,180YS 耐蚀性总体上明显优于 LF3M,且二者在厦门站都腐蚀最重;在榆林站,180YS 腐蚀较重;在青岛站,LF3M 腐蚀较重。由此,需要考虑合金类型在评定海水腐蚀性时带来的影响。

2.1 我国海域海水对防锈铝合金的腐蚀性

将 LF3M 和 180YS 两种铝镁合金在我国不同海域海水中重复投放,以不同表面状态试样进行短期全浸暴露,从而获得有关表面状态影响的实验结果。

表 1 所示为 2 种铝合金 4 种表面状态在 3 站暴露 0.5, 1 和 2 a 的数据。

经过 2 a 共 3 个时间段在 3 个试验站的全浸实

验,获得了 LF3M 和 180YS 的平均腐蚀速度和平均点蚀深度数据,既重复了我国各海域海水对防锈铝合金腐蚀性不同的现象,又揭示了合金类型、表面状态等材料因素对评定海水腐蚀性的影响。

如同长期实验结果一样,短期暴露实验结果也同样反映出厦门海域海水对防锈铝合金腐蚀的相对苛刻性。不同试验站试样局部腐蚀深度的差异十分悬殊:在青岛和榆林未发生或只发生轻微局部腐蚀;而在厦门站暴露 2 a, 180YS 已出现接近 0.5 mm 的平均点蚀深度,LF3M 已出现大于 1 mm 的平均点蚀深度;180YS 合金短期暴露比长期暴露(2 a 时间段)腐蚀严重。

2.2 用不同合金评定海水腐蚀性所带来的差异

由表 1 可见:180YS 铝合金在我国海域海水全浸暴露中耐蚀性能优良,明显优于 LF3M;180YS 在青岛和榆林两站全浸暴露,未发生或只发生轻微局部腐蚀;180YS 虽然在厦门站局部腐蚀相对严重,但比 LF3M 要轻得多。以 LF3M 的数据评定,腐蚀苛刻性排序是厦门,青岛,榆林;以 180YS 的数据评定,腐蚀苛刻性排序为 厦门,榆林,青岛。出现这样的结果,原因在于两种合金的腐蚀行为与不同的海水环境因素密切相关,180YS 属于冷加工并经稳定化处理的高镁铝合金。根据文献[1]报道,在海水温度高于 27 °C 时,高镁铝合金具有较强的晶间腐蚀趋势,对温度的敏感性使得 180YS 合金在榆林站(海南岛)比在青岛腐蚀严重。180YS 在榆林站发生剥落腐蚀的形貌见图 2。

表 1 LF3M 和 180YS 两种防锈铝合金不同表面状态实海暴露腐蚀数据

Table 1 Corrosion data of LF3M and 180YS with different surface conditions exposed to seawater

Expo. place	Surf. con.	LF3M corr. rate/($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)			LF3M aver. pit. dept./mm			180YS corr. rate/($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)			180YS aver. pit. dept./mm		
		0.5 a	1 a	2 a	0.5 a	1 a	2 a	0.5 a	1 a	2 a	0.5 a	1 a	2 a
QD	Orig.	29	16	7.0			0.21	32	19	9.0			
	30%	29	15	6.0			0.22	30	18	8.0			
	10%	30	14	6.5			0.26	31	17	9.0			
	Oxid.	28	15	12			0.29	23	15	12			
XM	Orig.	15	14	27	0.12	0.59	1.31	18	16	11	0.14	0.28	0.28
	30%	12	25	19	0.12	0.94	1.22	13	15	14	0.11	0.31	0.35
	10%	11	28	33	0.18	0.98	1.24	12	15	13	0.14	0.34	0.46
	Oxid.	19	10	11	0.05	0.23	0.23	23	11	10	0.06	0.25	0.09
YL	Orig.	5.0	10	5.0				6.0	8.0	5.0			0.2
	30%	5.0	9.0	4.0			0.07*	6.0	8.0	5.0			0.01**
	10%	5.0	8.0	3.6				6.0	8.0	4.5			
	Oxid.	20	2.0	9.5				20	11	7.0			

* —Only one pit(0.7 mm); ** —Only one pit(0.1 mm)。

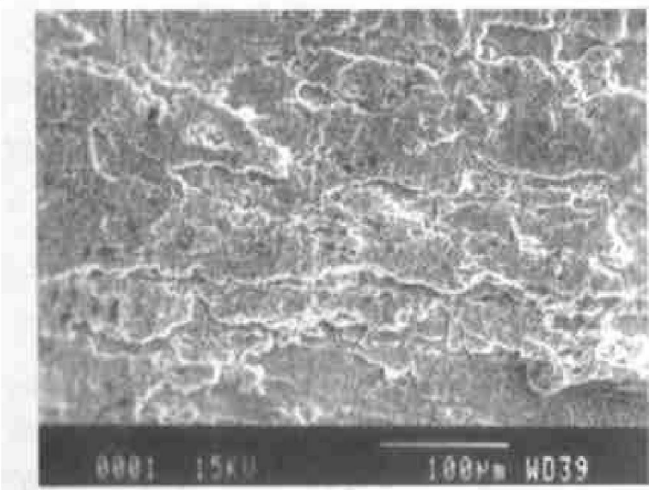


图 2 180YS 在榆林站的剥落腐蚀

Fig. 2 Exfoliation corrosion morphology of 180YS in seawater of Yulin station

2.3 不同表面状态对海水腐蚀性评定的影响

短期投放的 4 种表面状态分别是出厂态、30% 酸洗态、10% 酸洗态和阳极氧化态。取 2 种酸洗态进行研究的主要原因在于当大批量处理试样时, 随着试样的处理, 酸浓度会有所下降。而使用浓度下降后的酸液来处理铝合金试样, 对合金的耐蚀性能产生重要影响。试验结果表明, 在青岛和榆林, 这 2 种酸洗态并没有给 2 种铝合金的腐蚀行为带来显著差别。但在对铝镁合金腐蚀性强的厦门海域, 不同表面状态带来的差别相对显著。由图 3 可以看到, 2 种表面状态的合金在厦门的局部腐蚀数据, 都是 30% 酸洗处理的试样性能稍优。由此可知, 对铝合金腐蚀性较强的海水环境, 表面状态给腐蚀带来的差异较为敏感, 并可以随暴露时间的不同将这种差异逐步扩大(见图 3), 而腐蚀性相对较弱的水对表面状态的差异不敏感(如在青岛站和厦门站, 180YS 的两种酸洗态暴露 2 a 均未发生局部腐蚀)。林等^[8]证明: 在厦门潮差区暴露 LF21M 防锈铝合金, 1 a 后在 10% 酸洗的试样上, 发现平均 0.2 mm、最深 0.39 mm 的局部腐蚀坑; 而在 30% 酸洗的试样上, 无任何局部腐蚀发生。厦门潮差区是对防锈铝合金相对苛刻的腐蚀条件^[10, 11], 该腐蚀条件对表面状态的差异较为敏感, 与本工作的结论有较好的一致性。由于对防锈铝合金的全浸腐蚀行为而言, 海域带来的差异远比表面状态带来的差异显著, 不同表面状态试样尚未对评定海水腐蚀性构成大的影响。

由表 1 和图 3 可知, 将酸洗标准态与原始出厂态相比, 2 种合金的耐蚀情况不同。在厦门站, LF3M 的原始表面状态耐蚀性稍差于标准酸洗态,

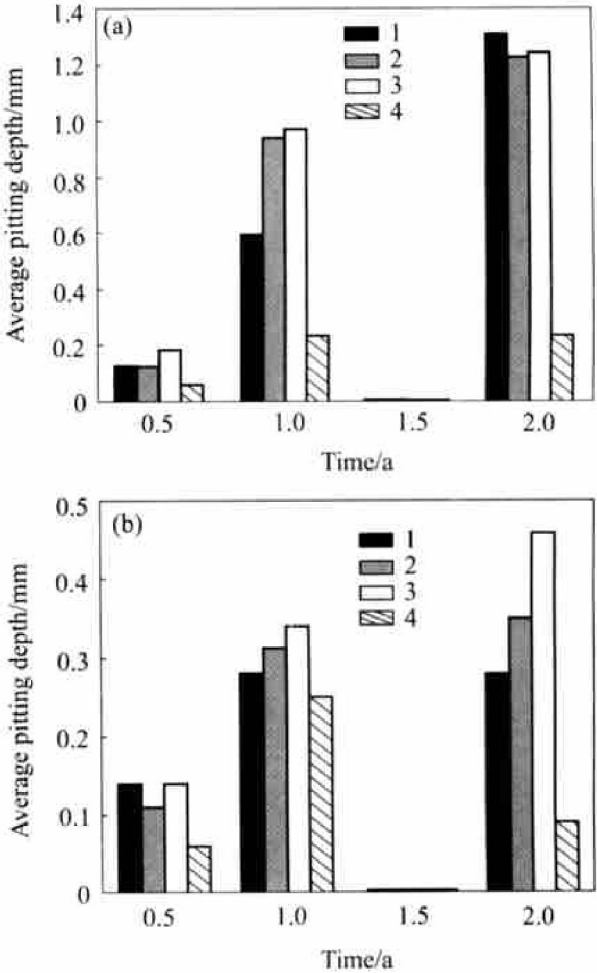


图 3 4 种表面状态的 LF3M(a) 和 180YS(b) 在厦门站的平均点蚀深度

Fig. 3 Average pitting depths of LF3M (a) and 180YS (b) with 4 types surface conditions in Xiamen sea area

1—The origin, i.e. as received;
2—30% HNO₃ pickling;
3—10% HNO₃ pickling; 4—Oxidized

而 180YS 的原始态耐蚀性能稍优于酸洗态; 在榆林站, 180YS 原始态的腐蚀比两种酸洗态的试样腐蚀严重。

这个结果表明, 铝合金原始表面膜的性能可能是不稳定的, 它除了受合金化本身的影响之外, 还会受到高温氧化过程形成的氧化膜质量的影响。180YS 合金的原始表面膜的质量较好, 膜层的耐蚀性较强, 甚至优于酸洗态, 但在榆林站出现了较多蚀坑, 表现出该膜层腐蚀的温度敏感性较强; 而 LF3M 原始出厂态的耐蚀性能稍差, 说明其高温条件下形成的原始表面膜具有更多缺陷。

作者的前期工作曾表明, 在 LF21M 的原始表面膜中, 使用俄歇电子能谱探测到有 S, Cl, Ca 3 种杂质元素, 其中以 Ca 和 S 的污染为主, 它们对原始态试样的耐蚀性能起恶化作用^[12], 且原始表面

膜易受加工污染,给合金的耐蚀性能比较带来更多的不确定因素,也会干扰用于评定海水的腐蚀性。因此,有关原始表面状态与标准酸洗态的腐蚀相关性,要针对具体情况进行比较,方能得到两者之间的定量关系。

由于氧化膜在暴露中未完全腐蚀消耗掉,因此以阳极氧化状态投放的 2 种铝合金,腐蚀都相对较轻。但是在厦门站,阳极氧化试样也发生了局部腐蚀,其原因可能与材质缺陷有一定关系。

金属材料的腐蚀从表面开始,一旦表面膜破裂,局部腐蚀发生,对随后的腐蚀行为会因金属类型不同而产生不同程度的影响,不同的合金化及不同的组织结构也开始对腐蚀的发展速度产生重要影响。铝合金的腐蚀具有自催化作用,即由于腐蚀产物的水解,生成氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,造成蚀坑内 pH 值下降,蚀坑内的腐蚀便被加速^[12]。由此可见,铝合金的表面状态在其腐蚀初期起到重要作用。

2.4 材质缺陷对铝合金腐蚀行为的影响

由表 1 可看出,180YS 和 LF3M 的 30% 酸洗试样在榆林站暴露 2 a 仅出现 1 个蚀坑,经电子探针(EDXA)分析,蚀坑内含有大量的 Si, Fe, Mn 等元素。经过对试样进行酸洗减薄,并对异常部位进行扫描电镜观察,结果如图 4 所示,在合金中发现几种夹杂物,其形貌为点状或花斑状,主要成分是 Si, Fe, Mn 等。当不断对试样进行酸洗减薄并观察时,发现夹杂物具有沿层深分布的随机性。如果夹杂物在材料表面显露,即会加速该合金局部腐蚀的形成,并且由此决定了试样局部腐蚀数据的分散性,从而也对海水腐蚀性的评定带来影响。

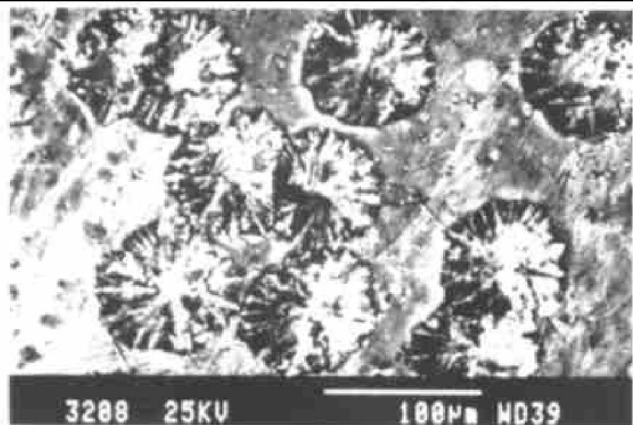


图 4 180YS 合金中含 Fe, Sr, Mn 的夹杂物形貌

Fig. 4 Morphology inclusions in Fe, Si, Mn 180YS alloy

3 结论

1) 我国海域海水对防锈铝合金腐蚀的苛刻性显著不同,厦门海水腐蚀性最强。

2) 使用不同的防锈铝合金评定海水腐蚀性,结果不同的原因是不同合金的腐蚀与不同的海水环境因素密切相关。

3) 不同浓度酸洗表面状态对防锈铝合金海水腐蚀行为可产生不同程度的影响:腐蚀性苛刻的厦门海水可使表面状态带来的腐蚀差异逐步增大,腐蚀性温和的海水可使表面状态的影响被减小;阳极氧化状态具有最佳的耐蚀性;原始出厂态的耐蚀性受到合金类型和原始表面膜质量的影响,其腐蚀行为与标准酸洗态的相关性因合金及海域而异;不同表面状态试样尚未对海水腐蚀性评定带来大的影响,使用 30% 酸洗态防锈铝合金试样评定海水腐蚀性最为适宜。

4) 防锈铝合金中的夹杂等缺陷及其在材料内的分布可给材料的腐蚀数据带来一定的随机性,从而给海水腐蚀性的评定带来一定的干扰。

感谢

本研究受到青岛、厦门、榆林各试验站负责同志及工作人员的大力支持,在此特致谢意。

REFERENCES

- [1] Hatch J E. Aluminum Properties and physical Metallurgy [M]. Ohio: Metals Park, 1984. 242 - 309.
- [2] 林乐耘, 刘增才, 徐 杰, 等. 实海暴露防锈铝合金局部腐蚀敏感性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 198 - 202.
LIN Le-yun, LIU Zeng-cai, XU Jie, et al. Study on localized corrosion sensitivity of Al-Mg alloys exposed to natural seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(4): 198 - 202.
- [3] LIN Le-yun, ZHANG Qi-hai, YANG Zhi-min. Influence of precipitates and their distribution on seawater corrosion resistance of Al-Mg alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 116 - 119.
- [4] 李大超. 海水腐蚀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985. 145 - 164.
LI Da-chao. Seawater Corrosion Handbook[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1985. 145 - 164.
- [5] Grover R E, Lennox T J, Peterson M H. Cathodic pro-

- tection of 19 aluminum alloys exposed to sea water corrosion behavior[J]. Materials Protection, 1969, 25 - 30.
- [6] Rowland H T, Dexter S C. Effect of sea water carbon dioxide system on the corrosion of aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(9): 458 - 467.
- [7] GB5776 - 86, 金属材料在表面海水中常规暴露腐蚀试验方法[S].
- GB5776 - 86, Method for Normal Exposure of Corrosion Experiment of Metal Material in Surface Seawater[S].
- [8] 林乐耘, 赵月红, 崔大为. 我国海域表层海水对铝镁合金腐蚀性的研究[A]. 腐蚀与控制——第三届海峡两岸材料腐蚀与防护学术研讨会论文集[C]. 青岛: 化学工业出版社, 2002. 103 - 107.
- LIN Le-yun, ZHAO Yue-hong, CUI Da-wei. Study on corrosivity of surface seawater in sea areas of china to Al-Mg alloys[A]. Corrosion and It's Control, Proceedings of Third Forum of Corrosion and It's Protection of Materials by People on Both Seashores of the Taiwan Straits[C]. Qindao: Chemical Industry Press, 2002. 103 - 107.
- [9] 林乐耘, 赵月红. 厦门海域海水对铝镁合金腐蚀的苛刻性及其电化学机理[J]. 电化学, 2003, 9(3): 16 - 24.
- LIN Le-yun, ZHAO Yue-hong. The corrosion severity and its electrochemical mechanism of seawater in Xiamen sea area to Al-Mg alloy[J]. Transactions of Electrochemistry, 2003, 9(3): 16 - 24.
- [10] 林志坚. 前处理对厦门潮差区防锈铝合金腐蚀敏感性的影响[J]. 材料保护, 1996, 29(8): 1 - 2.
- LIN Zhi-jian. Influence of pretreatment on corrosion sensitivity of Al-Mg alloys exposed in tide zone of Xiamen sea area[J]. Materials Protection, 1996, 29(8): 1 - 2.
- [11] 宋文桑, 林志坚. 包铝的 LF6M 合金在厦门海域潮差区腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 229 - 231.
- SONG Wen-sang, LIN Zhi-jian. Study on corrosion behavior of LF6M with alclad exposed in tide zone of Xiamen sea area[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 229 - 231.
- [12] Foley R T. Localized corrosion of aluminum alloys—a review[J]. Corrosion, 1986, 42(5): 277 - 288.

Seawater corrosivity of sea areas in China to Al-Mg alloys and regularity influenced by material factors

LIN Le-yun, ZHAO Yue-hong

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

Abstract: Two Al-Mg alloys were immersed into seawater in Qingdao, Xiamen and Yulin sea areas for long term and shorter term. The results show that the corrosivity of seawater in Xiamen sea area to Al-Mg alloys is relatively serious. Different results can be obtained using the corrosivity evaluation of seawater to different Al-Mg alloys because the corrosion resistance of the alloys is different each other and their corrosion behaviors are sensitive to different seawater environment factors. The influence of alloy surface conditions on the corrosivity of seawater changes with different sea areas and alloys, and the difference of corrosion behaviors can be increased gradually. But this does not influence the corrosivity evaluation of seawaters too much. The alloy defects increase the randomness of pitting occurring and interference to the corrosivity evaluation.

Key words: seawater corrosivity; Al-Mg alloys; surface conditions; pitting depth

(编辑 李艳红)