

腐蚀产物对 6061 铝合金海洋大气腐蚀过程的影响

罗雪¹, 李小强^{1,2}, 董重里³

(1. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640; 2. 东莞精研粉体科技有限公司, 东莞 523808;
3. 广东电网有限责任公司, 广州 510030)

摘要: 以盐雾模拟海洋大气环境, 对 6061 铝合金进行了盐雾腐蚀, 研究腐蚀产物对 6061 铝合金腐蚀过程的影响。运用扫描电子显微镜(SEM)、电化学阻抗谱(EIS)以及光学轮廓测量技术(OP)分析了表面带腐蚀产物 6061 铝合金的电化学性能以及其腐蚀形貌。结果表明: 6061 铝合金表面的腐蚀产物对基体具有保护作用, 但随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物对基体的保护作用呈减弱趋势; 在腐蚀过程中, 6061 铝合金的腐蚀以点蚀为主, 腐蚀产物在点蚀扩展后期阻碍了点蚀坑的扩展, 并促使点蚀逐步向均匀腐蚀转变。

关键词: 铝合金; 腐蚀产物; 电化学阻抗谱; 点蚀

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1005-748X(2018)08-0587-05

Effect of Corrosion Products on Corrosion Process of 6061 Aluminium Alloy in Marine Atmosphere

LUO Xue¹, LI Xiaoqiang^{1,2}, DONG Zhongli³

(1. National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Dongguan Hyper Tech Co., Ltd., Dongguan 523808, China; 3. Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510030, China)

Abstract: 6061 aluminium alloy was corroded in salt-spray as a simulated marine atmospheric environment to study the effect of corrosion products on the corrosion process of 6061 aluminium alloy. The electrochemical characteristics and corrosion morphology of 6061 aluminium alloy covered by corrosion products were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical profilometry (OP). The results show that the corrosion product layer on the surface of 6061 aluminium alloy had a protective effect on the substrate, but the protective effect became weak with the increase of corrosion time. Pitting was the main form in the corrosion process of 6061 aluminium alloy. Corrosion products acted as a barrier to prevent the growth of pits, and promoted the transformation from pitting corrosion into uniform corrosion in the later stage of pitting corrosion.

Key words: aluminium alloy; corrosion product; electrochemical impedance spectroscopy; pitting corrosion

近年来,由电网设备腐蚀造成的安全问题日益受到各电力公司的重视^[1-3]。铝及其合金具有优异的比强度、良好的导电性等优点,是电网设备金属部件常用的材料,如线夹、导线管、线缆等。大气腐蚀是电网金属材料主要的腐蚀类型。电网金属材料大

气腐蚀情况的调查表明,铝及其合金的耐蚀性能够满足一般大气环境的使用要求^[3]。然而在海洋大气和大气污染区等严酷环境中,铝及其合金仍面临严峻的腐蚀问题^[4-5]。大气环境中的 Cl⁻ 具有很强的侵蚀性,能通过吸附作用破坏铝合金表面的氧化膜,加速铝合金的腐蚀^[6-7]。在含有 SO₂ 的大气污染区,SO₂ 溶于水形成硫酸,使铝合金表面在酸性液膜中直接溶解^[8-10]。CO₂ 气体溶于水形成弱酸性的碳酸,其腐蚀性不强,但仍能加速铝合金以及腐蚀产物的溶解^[11],当多种腐蚀介质协同作用时,其腐蚀性将大大增加^[11-12]。研究发现,铝合金在腐蚀过程中形成具有保护性的腐蚀产物层,随腐蚀时间的延长,其保护性呈现先增强后减弱的变化过程^[13]。

收稿日期:2017-11-22

基金项目:广东省产学研重大专项(2014B010129002); 东莞市引进创新科研团队计划(201536000200027); 中央高校基本科研业务费培育项目(2015ZP029); 广东电网有限责任公司科技项目(GDKJ00000081)

通信作者:李小强(1972—),教授,博士,研究方向为粉末冶金和异种金属连接,02087111080, Lixq@scut.edu.cn

本工作以盐雾模拟海洋大气环境,通过测量6061铝合金在盐雾中的电化学阻抗谱(EIS)获得其电化学特性,结合扫描电子显微镜(SEM),分析腐蚀产物对腐蚀过程的影响。运用光学轮廓测量技术(OP),研究6061铝合金腐蚀形貌以及点蚀的发展过程。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为6061铝合金。盐雾试验所用的平板试样尺寸为30 mm×20 mm×3 mm;将经过不同盐雾腐蚀的平板试样制备成电化学测试试样,其尺寸为10 mm×10 mm×3 mm,用机械法连接铜导线,留出10 mm×10 mm的工作表面,其余用环氧树脂封装。

1.2 盐雾试验

盐雾试验采用质量分数为5%、pH为6.5~7.2的中性NaCl溶液进行喷雾,试验周期分别为96,192,360,528,768 h,试验温度为(35±1)℃。盐雾腐蚀后,用HITACHI扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面微观形貌。

1.3 电化学阻抗谱

运用Ivium电化学工作站和三电极体系进行电化学阻抗谱(EIS)测试,以饱和KCl甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt电极为辅助电极,带腐蚀产物的6061铝合金试样为工作电极,电解质溶液为5%(质量分数,下同)NaCl溶液。电化学阻抗谱在开路电位下施加10 mV的扰动电位正弦波测得,频率范围在 10^{-3} ~ 10^4 Hz,测试后由ZSimpWin软件进行拟合。

1.4 光学轮廓测量技术

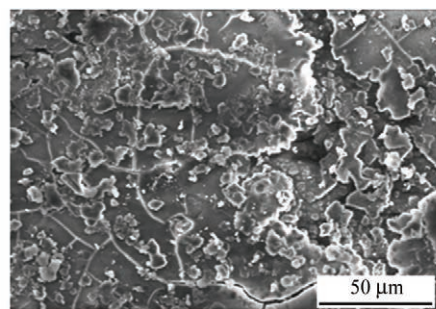
用50 mL H_3PO_4 +20 g CrO_3 +1 L H_2O 溶液去除平板试样表面的腐蚀产物。运用BMT 3D形貌测量仪的面扫描模式,观察去除腐蚀产物后平板试样的3D腐蚀形貌。扫描面积为2 mm×2 mm。

2 结果与讨论

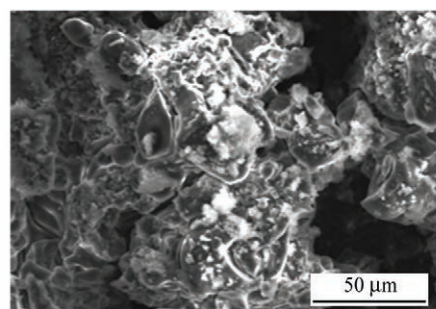
2.1 腐蚀产物形貌

从图1可知:盐雾腐蚀96 h后,6061铝合金表面覆盖一层薄的、较为致密的腐蚀产物,腐蚀产物龟裂成不规则的片状,随着时间的增长,腐蚀产物层不断增厚;盐雾腐蚀768 h后,6061铝合金表面的腐蚀产物比较疏松,呈块状堆积,而且内部存在较深的裂纹。对盐雾腐蚀768 h后的腐蚀产物进行EDS

能谱分析。结果表明:腐蚀产物所含主要元素为Al和O,以及少量的Cl。腐蚀产物不含6061铝合金中的其他合金元素,这与铝合金的电化学腐蚀过程有着密切关系^[7,14]。



(a) 96 h



(b) 768 h

图1 经过盐雾腐蚀不同时间后6061铝合金的表面形貌
Fig. 1 Surface morphology of 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray for different periods of time

2.2 电化学分析

从图2(a)可知:6061铝合金的Nyquist图均由两个容抗弧组成,而且随着盐雾腐蚀时间的延长,容抗弧不断减小。高中频容抗弧对应6061铝合金表面覆盖的腐蚀产物,而低频容抗弧对应电极表面的腐蚀电化学反应。从图2(b,c)可知:Bode图有2个时间常数,随着盐雾腐蚀时间的延长,阻抗模值有轻微地下降,高中频区域相位角的峰值则向低频方向移动。

为了研究6061铝合金表面腐蚀产物层对腐蚀过程的影响,用ZSimpWin软件拟合电化学阻抗谱,其等效电路如图3所示。其中, R_s 为溶液电阻, CPE_1 和 R_f 分别是腐蚀产物层(包括氧化膜)的电容和电阻; CPE_2 和 R_{ct} 分别是双电层电容和电荷转移电阻。由于表面不均匀引起的电容响应过程是非理想的,采用常相位角元件CPE代替理想电容。等效电路拟合结果见表1。CPE的阻抗定义为

$$Z_{CPE} = 1/[Y_0(j\omega)^n] \quad (1)$$

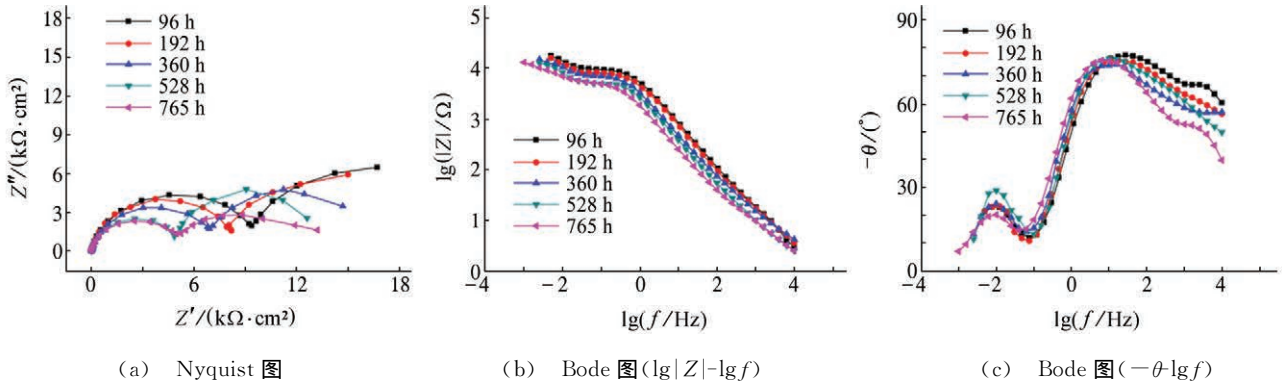


图2 盐雾腐蚀不同时间后6061铝合金的电化学阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectrums (EIS) of 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray for different periods of time: (a) Nyquist plot; (b) Bode plot ($\lg|Z|-\lg f$); (c) Bode plot ($-\theta-\lg f$)

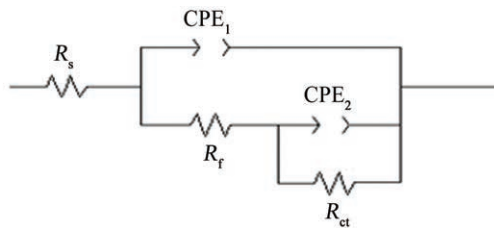


图3 盐雾腐蚀后6061铝合金电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit of EIS for 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray

有效电容可根据文献[15]由式(2)计算。

$$C_{\text{eff}} = Y_0^{-n} \times R^{(1-n)/n} \quad (2)$$

从表1可知:经过96h盐雾腐蚀后,6061铝合金的 R_f 很大;但随着腐蚀时间的延长 R_f 逐渐下降。由于盐雾腐蚀76h后,6061铝合金表面形成了致

密腐蚀产物层,如图1(a)所示,它对基体具有良好的保护作用,电解液渗透这层腐蚀产物时会受到很大阻力,从而减缓了腐蚀的进程。随着 Cl^- 的不断侵入,铝合金表面形成了图1(b)所示疏松结构的腐蚀产物层。这种疏松结构的腐蚀产物层不能提供有效的保护作用,电解液极易进入这种疏松结构中,增加腐蚀产物层的导电率^[16],导致 R_f 随着腐蚀时间的延长而逐渐下降。 R_{ct} 值反映了电荷转移过程的阻力。在腐蚀产物层逐渐失去其保护作用的情况下,6061铝合金的阳极反应区域将不断增加,电荷转移过程的阻力 R_{ct} 则逐渐减小。随着腐蚀时间的延长, C_f 呈上升趋势,然而 C_f 的变化较小,直至768h才有了较大的增长。这也许与腐蚀产物层的组成、结构、厚度的变化有关^[16]。在整个盐雾腐蚀过程中,

表1 盐雾腐蚀后6061铝合金电化学阻抗谱的拟合参数

Tab. 1 Fitted parameters of EIS for 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray

时间/h	$(Y_0)_1$ $/(S \cdot s^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	C_f $/(F \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	R_f $/(Ω \cdot \text{cm}^2)$	$(Y_0)_2$ $/(S \cdot s^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	C_{dl} $/(F \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	R_{ct} $/(Ω \cdot \text{cm}^2)$
96	3.29×10^{-5}	2.74×10^{-5}	0.85	1.06×10^4	2.44×10^{-3}	2.44×10^{-3}	1	1.26×10^4
192	3.98×10^{-5}	3.29×10^{-5}	0.84	9.47×10^3	2.89×10^{-3}	2.89×10^{-3}	1	1.17×10^4
360	6.79×10^{-5}	5.92×10^{-5}	0.79	8.75×10^3	3.97×10^{-3}	3.97×10^{-3}	1	8.45×10^3
528	7.34×10^{-5}	6.22×10^{-5}	0.83	5.92×10^3	3.51×10^{-3}	3.51×10^{-3}	1	8.36×10^3
768	1.21×10^{-4}	1.13×10^{-4}	0.80	6.51×10^3	7.04×10^{-3}	7.04×10^{-3}	1	6.03×10^3

C_{dl} 基本保持不变。

2.3 点蚀的发展过程

点蚀是铝合金在大气中腐蚀的典型特征。图4为铝合金表面的3D形貌图,它清晰地反映了点蚀的生成与扩展过程。 Mg_2Si 是6061铝合金主要的析出相,其电位比基体更负,从而作为阳极,优先溶解^[17]。因此,6061铝合金的点蚀首先发生在 Mg_2Si 第二相颗粒处。在蚀坑扩展的早期,蚀坑快速地向

横向(蚀坑直径)和纵向(蚀坑深度)两个方向扩展。蚀坑的快速扩展与蚀坑内部的自催化效应有关。当第二相颗粒溶解后,裸露的新鲜铝表面快速溶解,造成蚀坑内部 Al^{3+} 的含量升高。不断侵入的 Cl^- 与溶液水解酸化构成的高氯、高酸性环境促使铝继续溶解,发生自催化,点蚀坑迅速扩展^[18-19]。从图4(a,b)可见:在腐蚀前期,6061铝合金表面的蚀坑不断长大,并与邻近的蚀坑相连,蚀坑的最大深度

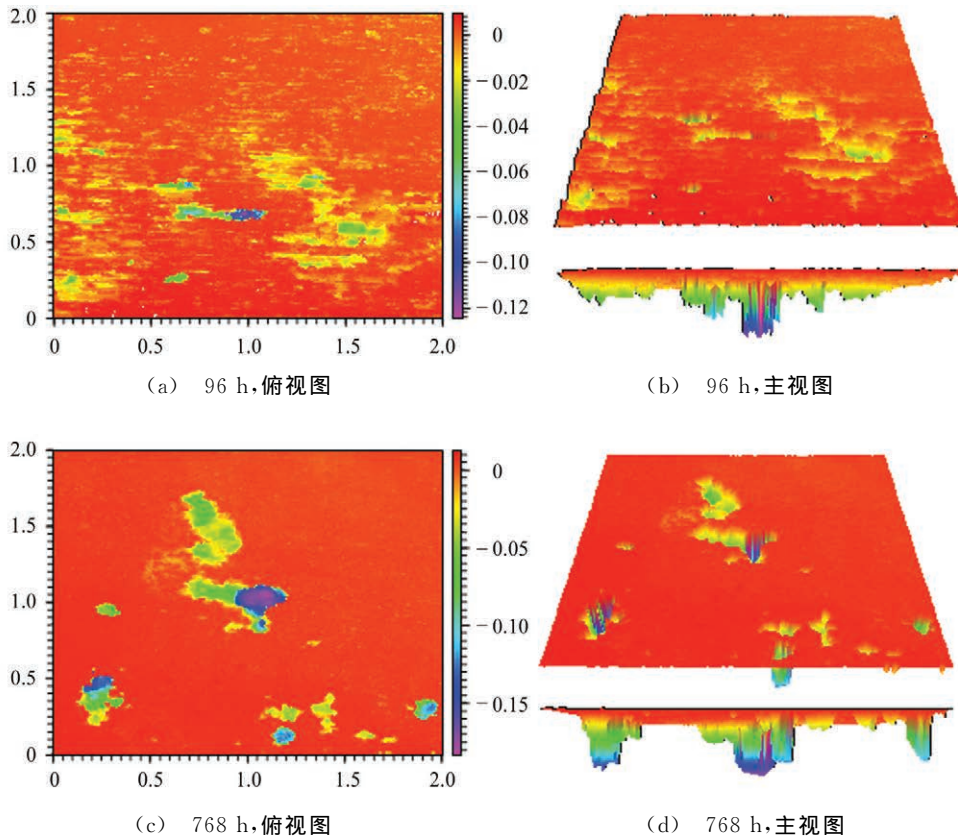


图4 经不同时间盐雾腐蚀后6061铝合金的3D形貌

Fig. 4 3D morphology of 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray for different periods of time; (a) 96 h, top view; (b) 96 h, front view; (c) 768 h, top view; (d) 768 h, front view

达到 $124 \mu\text{m}$ 。这些蚀坑的体积仍比较小,但蚀坑内部起伏大且尖锐。

随着点蚀程度的加剧,蚀坑内不断堆积的腐蚀产物阻碍蚀坑内外离子的交换以及溶解氧的扩散,蚀坑处形成了闭塞电池^[20]。蚀坑内部的溶解进一步加速,蚀坑不断扩大。从图4(c,d)可见:与腐蚀前期形成的蚀坑相比,腐蚀后期的蚀坑体积大幅度增长,蚀坑的最大深度达到 $182 \mu\text{m}$ 。然而在点蚀扩展的后期,当蚀坑内堆积的大量腐蚀产物覆盖蚀坑口时,腐蚀产物作为阻挡层,阻碍蚀坑的生长^[21],使蚀坑的扩展速率减小,进而促进形状尺寸稳定的蚀坑形成。这也是腐蚀768 h后形成的蚀坑内部比较平坦的原因。

由于蚀坑中覆盖的腐蚀产物在蚀坑扩展的后期对蚀坑生长有阻碍作用,导致蚀坑外的铝合金表面加速溶解,经过足够的时间,腐蚀过程将由点蚀向均匀腐蚀转变^[21]。图5是经不同时间盐雾腐蚀后6061铝合金的点蚀分布图。结果表明:腐蚀前期,6061铝合金表面散布着大量浅小的点蚀坑,如图5(a)所示;但在腐蚀后期,其表面腐蚀均匀,未出

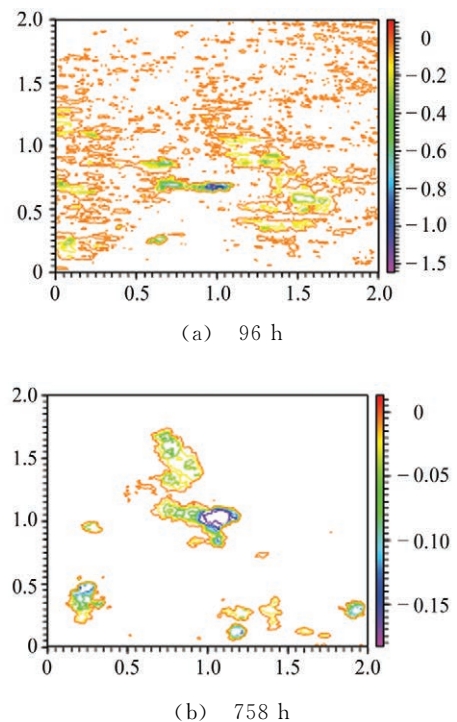


图5 经不同时间盐雾腐蚀后6061铝合金的点蚀分布图
Fig. 5 Pits distribution of 6061 aluminium alloy corroded in salt-spray for different periods of time

现上述的浅小点蚀坑,蚀坑的形状尺寸趋于稳定,如图5(b)所示。这意味着,在腐蚀后期,点蚀的扩展速率缓慢。与点蚀扩展速率相对而言,腐蚀后期的均匀腐蚀速率增大,6061铝合金的主要腐蚀形式将由点蚀逐渐过渡到均匀腐蚀。

3 结论

(1) 6061铝合金基体表面在腐蚀前期覆盖着致密的片状腐蚀产物,而在腐蚀后期,腐蚀产物变得疏松。

(2) 6061铝合金的电化学阻抗谱有两个时间常数,腐蚀产物层电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_{ct} 都随腐蚀时间的延长呈减小趋势。在此腐蚀过程中,腐蚀产物对基体的保护作用逐渐减弱,这与腐蚀产物层的结构变化有关。

(3) 在此腐蚀过程中,6061铝合金以点蚀为主。点蚀坑在点蚀扩展前期快速扩展。由于腐蚀产物的阻碍,点蚀扩展速率在点蚀扩展后期减小,点蚀将逐渐过渡到均匀腐蚀。

参考文献:

- [1] 陈云,徐利民,药宁娜,等. 输变电钢构件的大气腐蚀与防护[J]. 华北电力技术,2014(12):10-14.
- [2] 陈云翔,倪清钊,林德源,等. 大气环境下电网设备金属材料的腐蚀及服役寿命预测研究进展[J]. 材料导报,2016(21):89-96.
- [3] 王平,孙心利,马东伟,等. 输变电设备大气腐蚀情况调查与分析[J]. 腐蚀科学与防护技术,2012(6):525-526.
- [4] 陈剑光,苏贲,罗雪,等. 近海含SO₂环境中高压隔离开关铝合金部件的组织及腐蚀特征[J]. 腐蚀与防护,2017,38(4):252-255.
- [5] 杨大宁,董凯辉,符传福,等. 海南电网刀闸铝合金部件腐蚀失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术,2016(1):82-87.
- [6] 董超芳,生海,安英辉,等. Cl⁻作用下2A12铝合金在大气环境中腐蚀初期的微区电化学行为[J]. 北京科技大学学报,2009(7):878-883.
- [7] 董超芳,安英辉,李晓刚,等. 7A04铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J]. 中国有色金属学报,2009(2):346-352.
- [8] 周和荣,李晓刚,董超芳,等. 铝合金在模拟SO₂污染大气环境中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报,2008(2):39-45.
- [9] 周和荣,马坚,李晓刚,等. 高强铝合金在不同SO₂模拟环境中的腐蚀行为以及相关研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2011(6):446-452.
- [10] 周和荣,姚望,刘鹏洋,等. 周期凝露和二氧化硫环境对7A04铝合金腐蚀行为的影响[J]. 材料研究学报,2017(5):359-368.
- [11] 周和荣,马坚,李晓刚,等. 表面沉积氯化钠的7A04铝合金在模拟环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报,2009(5):974-980.
- [12] 孙擎擎,孙睿吉,陈送义,等. 大气污染物对7B50铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2015(3):575-581.
- [13] 刘艳洁,王振尧,柯伟. 2024-T3铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报,2013(5):1208-1216.
- [14] 李涛,冯海涛,李晓刚,等. 2A12铝合金在含Cl⁻环境中的腐蚀行为和规律研究[J]. 材料科学与工艺,2011(3):43-48.
- [15] HSUCH, MANSFELDF. Technical note: concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance[J]. Corrosion, 2001(9):747-748.
- [16] SONG G, LIU M. Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solutions[J]. Corrosion Science, 2013, 72(S):73-81.
- [17] 郑传波,李春岭,益帼,等. 高强铝合金6061和7075在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 材料保护,2014(6):38-41.
- [18] SONG F, ZHANG X, LIU S, et al. Anisotropy of localized corrosion in 7050-T7451 Al alloy thick plate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9):2483-2490.
- [19] 戴芸,刘胜胆,邓运来,等. 7020铝合金在3.5% NaCl溶液中的点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2017(3):279-286.
- [20] 孙飞龙,李晓刚,卢琳,等. 5052和6061铝合金在中国南海深海环境下的腐蚀行为研究[J]. 金属学报,2013(10):1219-1226.
- [21] WANG Y, CHENG G, LI Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5wt. % NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope[J]. Corrosion Science, 2016, 111(S):508-517.