

模拟海洋大气环境下 Cl^- 质量分数 对 3003 铝合金腐蚀行为的影响

陈朝轶, 杨京, 李军旗, 张湘黔

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 研究 Cl^- 质量分数对 3003 铝合金腐蚀性能的影响, 为风电散热器的腐蚀检测和使用寿命评价提供依据。**方法** 采用连续盐雾腐蚀实验模拟海洋大气环境, 分析 3003 铝合金腐蚀产物的微观形貌、元素分布、腐蚀质量损失、点蚀深度, 利用极化曲线和阻抗技术分析腐蚀样品的电化学行为。**结果** 当 Cl^- 质量分数低于 9% 时, 样品质量损失随 Cl^- 质量分数的升高而增加, 9% 时达到最大为 7.9937 g/m^2 ; 样品腐蚀深度随着 Cl^- 质量分数升高不断加深, 9% 时达到峰值为 $44.15 \mu\text{m}$; 腐蚀电流密度随 Cl^- 质量分数的增加而增大, 容抗弧半径随 Cl^- 质量分数的增加而减小; Cl^- 质量分数大于 9% 时, 随着 Cl^- 质量分数增加, 腐蚀质量损失和腐蚀深度不断减小, 容抗弧半径不断增大, 腐蚀电流密度逐渐减小。**结论** 当 Cl^- 质量分数在 1% ~ 9% 之间时, Cl^- 质量分数的增加对 3003 铝合金的腐蚀速率具有明显的加速作用; 当 Cl^- 质量分数大于 9% 时, 腐蚀速率呈现逐渐降低的趋势。

关键词: 3003 铝合金; 模拟海洋大气环境; 加速腐蚀; Cl^- 质量分数

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0116-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.020

Effect of Chloride Ion Concentration on Corrosion Behavior of 3003 Aluminum Alloy in Simulated Marine Atmospheric Environment

CHEN Chao-yi, YANG Jing, LI Jun-qi, ZHANG Xiang-qian

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of Cl^- concentration on the corrosion behavior of 3003 aluminum alloy, and to provide reference for the corrosion test and service life assessment of the radiator. **Methods** The accelerated corrosion of 3003 aluminum alloy in simulated marine atmospheric environment with continuous salt spray corrosion was studied, and the microstructure, element distribution, corrosion mass loss and pitting depth of corrosion products were analyzed. The electrochemical behavior of corrosion samples was studied by polarization curve and impedance technique. **Results** When the Cl^- concentration was lower than 9%, the mass loss of the sample increased with the increase of Cl^- concentration and a maximum of 7.9937 g/m^2 was achieved at a Cl^- con-

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-02-21

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51264006)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51264006)

作者简介: 陈朝轶(1977—), 男, 贵州人, 博士, 副教授, 主要从事铝及铝材腐蚀和防护方面研究。

Biography: CHEN Chao-yi (1977—), Male, from Guizhou, Ph. D., Associate Professor, Research focus: aluminum and aluminum corrosion and protection.

centration of 9% ; the corrosion depth increased with increasing concentration of Cl^- and a peak value of 44.15 μm was reached at a Cl^- concentration of 9% ; the corrosion current density increased with the increasing concentration of Cl^- , while the capacitive reactance arc radius decreased with the increase of the concentration of Cl^- . When the Cl^- concentration was higher than 9% , the corrosion mass loss and corrosion depth continuously decreased with the increasing Cl^- concentration , the current density showed a decreasing trend , and the capacitive reactance arc radius showed an increasing trend. **Conclusion** When Cl^- concentration was in the range of 1% ~ 9% , the increasing Cl^- concentration could obviously accelerate the corrosion of 3003 aluminum alloy. When the Cl^- concentration was higher than 9% , the corrosion rate decreased with the increasing Cl^- concentration.

KEY WORDS: 3003 aluminum alloy; simulated marine atmospheric environment; accelerated corrosion; Cl^- concentration

3003 铝合金是新型 Al-Mn 合金材料,其耐蚀性、导热导电性、焊接与加工性能优异等,作为防锈铝材料,广泛应用于海洋环境中的风电机组散热器中^[1-7]。电机散热器长期在海洋环境下,其表面会生成一层腐蚀产物(锈层)。环境因素(如 Cl^- 质量分数)的变化不仅会影响锈层的形成机制、发展和组成结构,还会进一步会影响整个散热器的耐腐蚀性^[8-10]。环境因素改变了锈层的导电性、多孔性、离子选择性及还原性,对铝合金电化学腐蚀行为也产生重要的影响^[11-15]。因此,本文模拟海洋大气环境,研究 3003 铝合金的加速腐蚀行为,揭示 Cl^- 质量分数对 3003 铝合金腐蚀性能的影响,为风电散热器的腐蚀检测和使用寿命评价提供依据。

1 实验

3003 铝合金板材组成(以质量分数计)为: Mn 1.5% , Fe 0.7% , Si 0.6% , Cu 少量, Al 余量。试样规格为 30 mm×20 mm×0.3 mm,平行试验数量为 6 件。实验前先用蒸馏水和丙酮冲洗去除油渍,随后用脱脂棉蘸取无水乙醇擦洗试样表面 3 遍,干燥称量。

按照 GB/T 12967.3—2008,使用 YWX/Q-250 盐雾腐蚀箱,通过挂片连续喷雾的方式进行盐雾加速腐蚀实验, pH=3.0~3.1,温度为 (50±1)℃,用 CuCl_2 调节盐雾浓度,用氢氧化钠和冰乙酸调节 pH 值, Cl^- 质量分数分别为 1% , 3% , 5% , 7% , 9% , 15% 。

盐雾腐蚀时间为 48 h,实验结束后,用去离子水冲洗腐蚀样品表面并干燥。用 KYKY-2800B 型扫描电镜观察腐蚀产物微观形貌,并进行 EDS 分析。根据 GB/T 16545—1996 清除腐蚀产物,分析腐蚀质量损失^[16]。将腐蚀后的样品制成面积为 1 cm^2 的工作电极,以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度为 5 mV/s,室温下采用 VSP 多通道电化学工作站,测定试样在 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液中极化曲线与阻抗谱。

2 结果与分析

2.1 腐蚀产物分析

3003 铝合金在不同 Cl^- 质量分数下的盐雾加速腐蚀试样宏观形貌如图 1 所示。

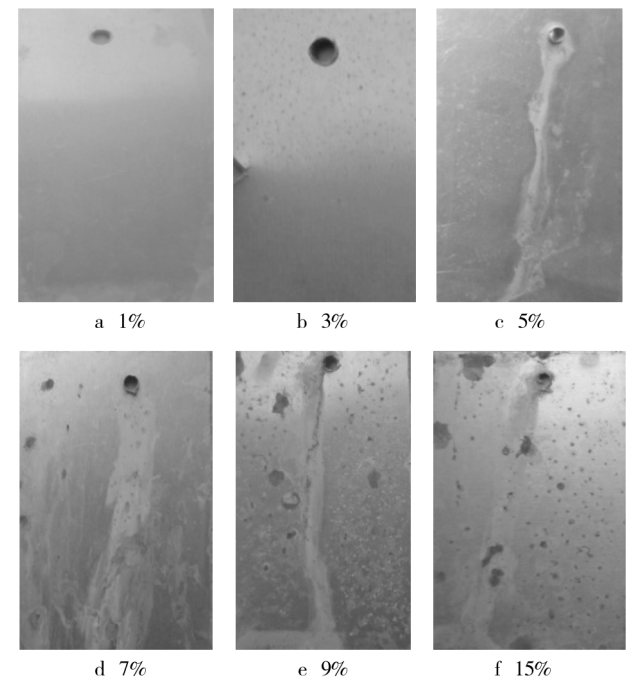


图 1 3003 铝合金不同 Cl^- 质量分数下的腐蚀宏观形貌
Fig. 1 Macro topography of 3003 aluminum alloy corrosion at different Cl^- concentration

从图 1 可以看出,腐蚀产物随 Cl^- 质量分数的增加而颜色变深,点蚀坑随 Cl^- 质量分数的增加增多。当 Cl^- 质量分数低于 3% 时,3003 铝合金表面腐蚀痕迹不明显;当 Cl^- 质量分数大于 5% 后,试样表面产生明显的腐蚀斑点,并且由于部分盐雾溶液沿挂件聚集滴下,试样表面出现流痕;当 Cl^- 质量分数为 7% 时,试样表面的腐蚀点增多,分布较为均匀,腐蚀坑附近的腐蚀产物逐渐堆积;当 Cl^- 质量分数增大到 9% 时,

腐蚀坑继续增加,腐蚀产物颜色逐渐变暗,局部区域出现块状腐蚀产物;当 Cl^- 质量分数增加到 15% 时,腐蚀宏观形貌变化不明显。分析认为,由于连续喷雾,致使箱体中氧含量降低,进而减弱了腐蚀程度;由于腐蚀产物的阻碍作用,使得 Cl^- 须经扩散过程才能

抵达基体表面,降低腐蚀速率。因此,根据宏观形貌的分析可得出:随 Cl^- 质量分数的增加,腐蚀速率呈先增后降的趋势。

3003 铝合金盐雾加速腐蚀试样表面微观形貌及腐蚀产物能谱分析如图 2 所示。

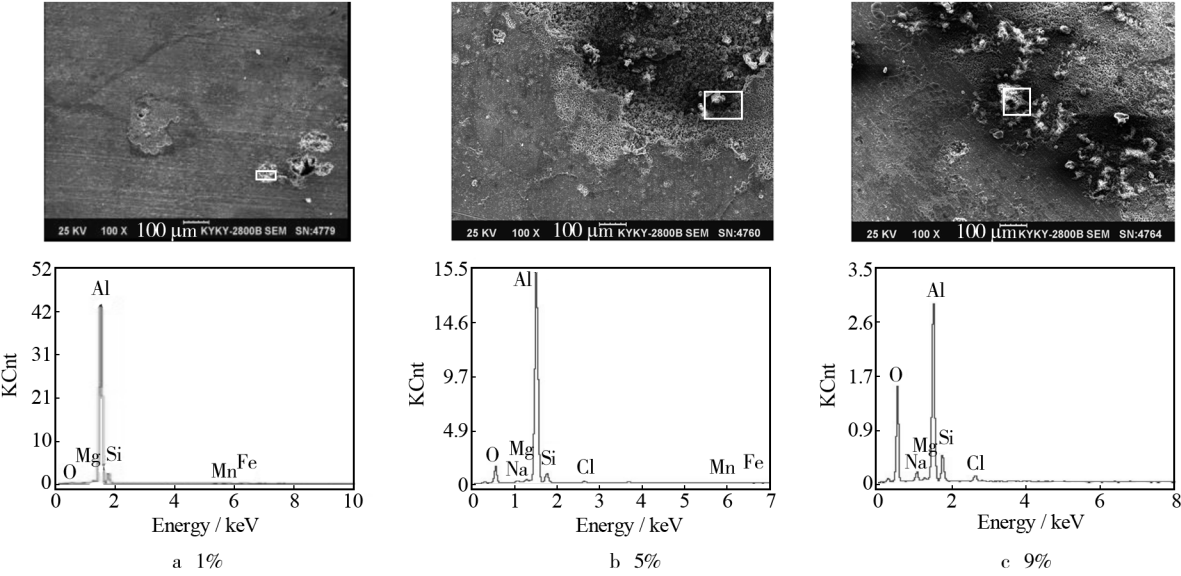


图 2 3003 铝合金的腐蚀形貌及腐蚀产物能谱

Fig. 2 SEM micrograph and EDS results of 3003 aluminium alloy corrosion products

从图 2 可以看出,腐蚀形貌以点蚀为主,点蚀坑随盐雾含量增加而变大,且点蚀坑周围的腐蚀产物越来越多。当 Cl^- 质量分数为 1% 时(图 2a),点蚀坑很小,说明腐蚀程度较轻微;当 Cl^- 质量分数为 5% 时(图 2b),试样表面腐蚀程度明显加深,点蚀坑塌陷变大,腐蚀产物呈现颗粒形状,并且出现脱落痕迹,这是“剥蚀”现象,能谱分析腐蚀产物主要含有 Al, O, Si 等元素。当 Cl^- 质量分数为 9% 时(图 2c),点蚀坑周围堆积的腐蚀产物增多,腐蚀产物层较厚,腐蚀坑进一步加深。

不同 Cl^- 质量分数时的腐蚀产物及能谱分析结果见表 1,主要含有 Al, Si, O 元素,少量的 Mg, Fe, Mn, Cl 元素等。随着 Cl^- 质量分数的升高,腐蚀产物中 O 元素质量分数也相应的增加,说明腐蚀产物为 Al 元素的含氧化合物,腐蚀产物中 Cl 质量分数也随 Cl^- 质量分数而增高,说明 Cl^- 加速了合金的腐蚀,与前面分析结果吻合。腐蚀产物中 Si 元素含量较高,由于 Si 元素并不参与腐蚀反应过程,铝发生腐蚀生成主要产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 和 AlCl_3 , 部分腐蚀产物脱落, Al 元素质量分数降低,导致腐蚀坑附近 Si 元素相对质量分数升高,而 Si 元素聚集位置易诱发点蚀,导致腐

蚀坑变大。随合金中 Al 元素质量分数的变化, Mg, Mn, Fe, Cu 元素的相对质量分数也发生了变化^[16]。

表 1 3003 铝合金腐蚀产物 EDS 分析结果(以质量分数计)
Tab.1 EDS analysis results of 3003 aluminum alloy corrosion products %

Cl^- 质量分数	Al	O	Si	Fe	Mn	Cl	Mg	Cu
1%	80.54	4.56	13.56	0.36	0.09	—	0.89	—
5%	66.86	21.25	9.85	0.25	0.10	0.57	1.01	0.10
9%	33.51	44.68	16.01	—	—	5.80	—	—

2.2 质量损失分析

不同 Cl^- 质量分数下加速腐蚀 48 h 后腐蚀质量损失的变化趋势如图 3 所示。

由图 3 可知,当 Cl^- 质量分数由 1% 增加到 9% 时,腐蚀质量损失逐渐增大,说明 Cl^- 能促进铝合金腐蚀。腐蚀初期,铝合金表面存在的氧化膜起保护作用,阻碍 Cl^- 与基体接触,降低了腐蚀速率。随着 Cl^- 不断扩散及腐蚀时间的延长,氧化膜逐渐消失,铝合金基体裸露在 Cl^- 环境中,溶液中的 O 和 Cl^- 迅速扩散到基体表面上并吸附溶解,加快了腐蚀速率,但随

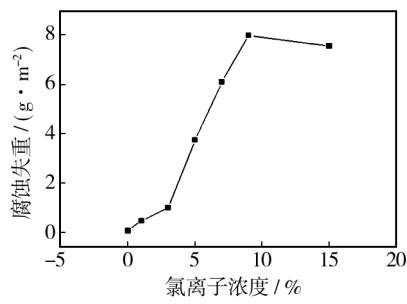


图 3 3003 铝合金腐蚀质量损失

Fig. 3 Corrosion mass loss curve of 3003 aluminum alloy

着 Cl⁻ 质量分数的持续升高,腐蚀速率有所降低。当 Cl⁻ 质量分数由 9% 增加到 15% 时,腐蚀质量损失较 Cl⁻ 质量分数为 9% 时有所减少。因为 Cl⁻ 质量分数达到 15% 时,试样在较短的时间内产生大量腐蚀产物覆盖基体表面,阻碍和延缓 O 和 Cl⁻ 扩散到基体表面,腐蚀速率有所降低,腐蚀产物与基体结合紧密且不易发生脱落,反而使得质量损失减少,说明腐蚀产物对铝合金具有一定程度的保护作用。实验过程中,当 Cl⁻ 质量分数从 3% 增加到 9% 时,腐蚀速率最快,对 3003 铝合金散热器易造成较严重的腐蚀。

2.3 点蚀深度

3003 铝合金加速腐蚀 48 h 后断面最大点蚀深度如图 4 所示,具有典型图形的点蚀坑为孔洞形,如图 4 所示。Cl⁻ 质量分数为 1% 时,点蚀程度轻微,最大点蚀深度为 10.14 μm;Cl⁻ 质量分数为 3% 时,点蚀坑变大,有轻微的晶间腐蚀,最大点蚀深度为 20.80 μm;Cl⁻ 质量分数为 5% 时,最大点蚀深度为 26.03 μm;Cl⁻ 质量分数为 7% 时,最大点蚀深度为 35.03 μm,腐蚀产物发生剥离;Cl⁻ 质量分数为 9% 时,点蚀深度达到 44.15 μm;Cl⁻ 质量分数为 15% 时,由于腐蚀产物粘在基体上,所观察到的点蚀深度为 41.25 μm,低于 Cl⁻ 质量分数为 9% 时深度。

铝合金腐蚀是一个电化学过程,腐蚀速率随表面薄液层溶液电导率增大而增大^[9]。Cl⁻ 质量分数增加,使得溶液电导率增大。从图 4 可以看出,当 Cl⁻ 质量分数从 1% 增加到 9% 时,腐蚀速率主要受 Cl⁻ 质量分数影响,所以最大点蚀深度随 Cl⁻ 质量分数增加而增加,当 Cl⁻ 质量分数达到 9% 时,点蚀深度达到最大值;当 Cl⁻ 质量分数达到 15% 时,由于腐蚀产物的阻碍作用,腐蚀程度由 Cl⁻ 的扩散所控制,腐蚀速率降低,内层的腐蚀产物与基体结合紧密,此时的腐蚀深度有所降低。

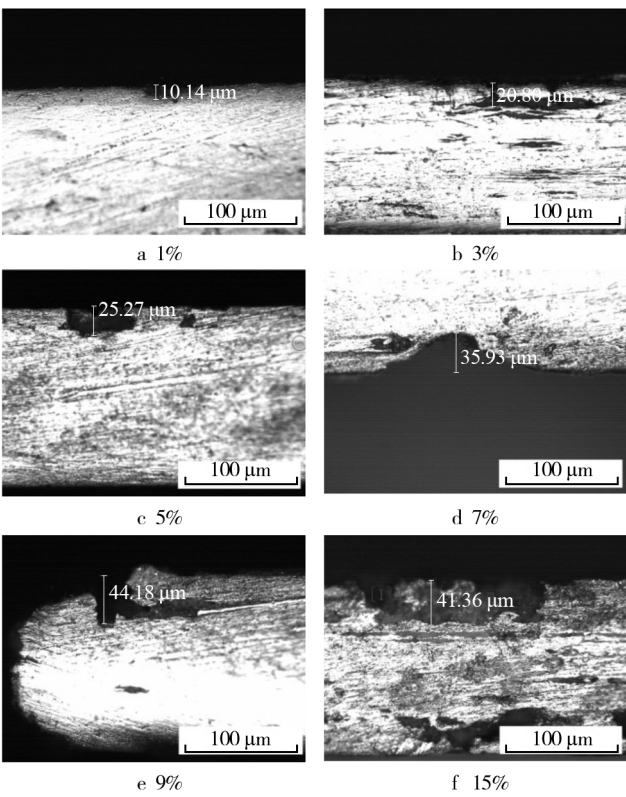


图 4 3003 铝合金在不同浓度下腐蚀 48 h 后最大点蚀深度变化
Fig. 4 Maximum pitting depth of 3003 aluminum alloy after 48 h corrosion at different Cl⁻ concentrations

2.4 腐蚀样品的电化学行为分析

2.4.1 极化曲线分析

铝合金的大气腐蚀实质上是发生在薄液膜下的电化学腐蚀,电化学方法广泛用于研究大气的腐蚀行为本质^[17]。图 5 为 3003 铝合金在不同 Cl⁻ 质量分数下腐蚀 48 h 后的极化曲线,对极化曲线的参数进行拟合,结果见表 2。

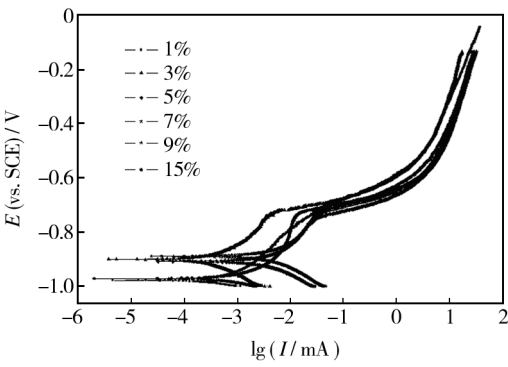


图 5 3003 铝合金腐蚀样品的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of corrosion samples of 3003 aluminum alloy

表 2 3003 铝合金腐蚀样品极化曲线的拟合结果
Tab.2 Fitting results of polarization curves of 3003 aluminum alloy corrosion samples

Cl ⁻ 质量分数	$J/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/mV
1%	0.14	-914
3%	0.73	-997
5%	1.51	-899
7%	2.52	-865
9%	3.12	-876
15%	2.98	-1006

从图 5 和表 2 可以看出,当 Cl⁻ 质量分数低于 9% 时,腐蚀电流密度随 Cl⁻ 质量分数的增加而增大,说明 Cl⁻ 质量分数对 3003 铝合金的腐蚀具有明显的加速作用。当 Cl⁻ 质量分数高于 9% 后,腐蚀电流密度稍有降低,这是由于在高 Cl⁻ 质量分数的促使下,试样表面在较短时间内发生了腐蚀,随着反应的进行,腐蚀产物不断堆积,致密的腐蚀产物阻碍了腐蚀介质与基体的接触,导致腐蚀电流密度下降。

2.4.2 交流阻抗分析

图 6 所示为 3003 铝合金加速腐蚀 48 h 后的交流阻抗图谱,其中,高频区容抗弧表现为电极表面极化反应,这是因为 3003 铝合金表面覆盖一层氧化物膜,形成膜电阻,膜电阻越大,电荷越难通过,腐蚀速率越小,铝合金的耐腐性越强;低频区感抗弧反映了产物不断吸附和脱附过程,即扩散过程^[18]。

图 6 显示,当 Cl⁻ 质量分数从 1% 增加到 9% 时,容抗弧半径逐渐变小,说明膜电阻逐渐变小,腐蚀速率逐渐变大,电化学反应更容易进行。当 Cl⁻ 质量分数达到 9% 时,容抗弧半径最小。当 Cl⁻ 质量分数继续增加到 15% 时,容抗弧半径有所增大,这是由于基

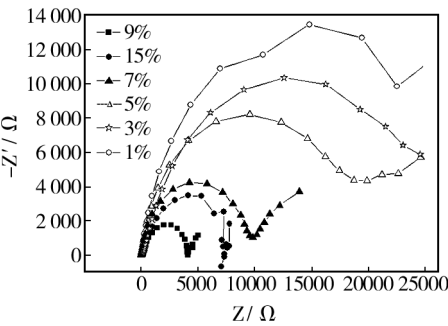


图 6 3003 铝合金腐蚀样品的 Nyquist 图
Fig.6 Nyquist diagrams of corrosion samples of 3003 aluminum alloy

体被迅速腐蚀后,腐蚀产物不断堆积,形成的腐蚀产物层反而阻碍了电荷和 Cl⁻ 的转移,使得反应速率有所减低。

3 结论

- 1) 3003 铝合金经过连续喷雾加速腐蚀后,表面腐蚀产物随 Cl⁻ 质量分数的增大不断增多,但是当 Cl⁻ 质量分数大于 9% 后,腐蚀速率趋于稳定。
- 2) 腐蚀初期试样表面平整并发生点蚀,随着 Cl⁻ 质量分数升高,颜色逐渐加深并发展为剥蚀,并产生龟裂,在 Cl⁻ 质量分数低于 9% 时,点蚀深度与腐蚀质量损失随 Cl⁻ 质量分数的升高不断增加,当 Cl⁻ 质量分数大于 9% 后,腐蚀趋于平缓,腐蚀产物中主要有 Al, O, Si 等 3 种元素。
- 3) 当 Cl⁻ 质量分数小于 9% 时,极化曲线中的腐蚀电流密度随 Cl⁻ 质量分数的增加而增大,阻抗谱中容抗弧半径逐渐变小;当 Cl⁻ 质量分数大于 9% 后,腐蚀电流密度稍有降低,容抗弧半径有所增大。

参考文献

[1] GOMAA E, MOHSEN M, TAHAA S. A Study of Annealing Stagein Al-Mn (3004) Alloy after Cold Roling Using Positron Annihilation Lifetime Technique and Vickers Microhardness Measurements [J]. Materials Science and Engineering, 2003 (362): 274—279.

[2] DIRRAS G F. Cyclic Shear Tests on Aluminium 3004 and 5182 Alloy; Macroscopic Behaviour and Substructural Development [J]. Materials Science and Engineering, 1997 (234/236): 966—969.

[3] 王祝堂,田荣璋. 铝合金及其加工手册 [M]. 长沙:中南大学出版社,2005.

WANG Zhu-tang, TIAN Rong-zhang. Aluminum Alloy and Its Processing Handbook [M]. Changsha: Central South University Press, 2005.

[4] 马腾,王振尧,韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16 (3): 155—161.

MA Teng, WANG Zhen-yao, HAN Wei. Atmospheric Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloy [J]. Journal of Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16 (3): 155—161.

[5] 安百刚,张学元,韩恩厚. 铝和铝合金的大气腐蚀研究现状 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (2): 11—14.

- AN Bai-gang, ZHANG Xue-yuan, HAN En-hou. The Atmospheric Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloy Research Status [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 11—14.
- [6] 王冠, 林晓群. 冷加工对含 Mn 铝合金管腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(3): 361—366.
- WANG Guan, LIN Xiao-qun. Cold Working of the Influence of Mn Aluminium Alloy Tube Corrosion Behavior [J]. Journal of Metal, 2011, 47(3): 361—366.
- [7] MARTINS J P, CARVALHO A L M. Microstructure and Texture Assessment of Al-Mn-Fe-Si(3003) Aluminum Alloy Produced by Continuous and Semi Continuous Casting Processes[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(2): 966—967.
- [8] 赵永岗, 吕红军. 铝合金导电化学氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 67—69.
- ZHAO Yong-gang, LYU Hong-jun. Aluminum Alloy Conductive Chemical Oxidizing Process Study [J]. Surface Technology, 2013, 43(3): 67—69.
- [9] ZOU Yan, WANG Jia, ZHENG Ying-ying. Electrochemical Techniques for Determining Corrosion Rate of Rusted steel in Seawater [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 208—216.
- [10] VELEVA L, ACOSTA M, MERAZ E. Atmosphere Corrosion of Zinc Induced by Runoff [J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2055—2062.
- [11] BOUSSELM I, FIAUD C, TRIBOLLETS B. The Characterization of the Coated Layer at the Interface Carbon Steel Natural Salt Water by Impedance Spectroscopy [J]. Corrosion Science, 1997, 39(9): 1711—1724.
- [12] DUAN Ji-zhou, WU Su-ru, ZHANG Xiao-jun. Corrosion of Carbon Steel Influenced by Anaerobic Biofilm in Natural Seawater [J]. Electrochemical Acta, 2008, 54(1): 22—28.
- [13] 吴敏, 孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 42(3): 13—15.
- WU Min, SUN Yong. The Research Status of Aluminum and Its Alloy Surface Treatment [J]. Surface Technology, 2003, 42(3): 13—15.
- [14] 柳东, 王浩程, 孙荣禄. 铝及其合金表面改性技术的研究与发展[J]. 表面技术, 2007, 42(5): 75—77.
- LIU Dong, WANG Hao-cheng, SUN Rong-lu. Aluminum and Its Alloy Surface Modification Technology Research and Development [J]. Surface Technology, 2007, 42(5): 75—77.
- [15] 黄钰, 程西云, 彭美华. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35—37.
- HUANG Yu, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua. Zn-Al Pseudo Alloy Coating Corrosion Resistance Research [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—37.
- [16] 陈朝轶, 李玲, 王家伟. 3003 铝合金盐雾加速腐蚀行为[J]. 轻金属, 2014, 24(2): 54—58.
- CHEN Chao-yi, LI Ling, WANG Jia-wei. Salt Spray Accelerated Corrosion Behavior of 3003 Aluminum Alloy [J]. Journal of Light Metals, 2014, 24(2): 54—58.
- [17] 李克, 孙宝德, 王俊. 铸铝合金在潮湿大气中的腐蚀及其微观机制[J]. 上海交通大学学报, 1999, 31(7): 27—32.
- LI Ke, SUN Bao-de, WANG Jun. Cast Aluminum Alloy under Wet Atmospheric Corrosion and Its Microcosmic Mechanism [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1999, 31(7): 27—32.
- [18] 吴恒, 侯晓薇, 李超, 等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 14—18.
- WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Desalinate Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 14—18.