

腐蚀与防护

Cl⁻浓度对阳极氧化 5A06 铝合金/1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接件腐蚀行为的影响

梁明辉¹, 吴向清¹, 谢发勤¹, 李正², 何鹏¹, 贺栋栋¹, 王少青¹

(1.西北工业大学 民航学院, 西安 710072;

2.西北工业大学 无人机特种技术重点实验室, 西安 710065)

摘要: **目的** 研究阳极氧化铝合金/1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接的电偶腐蚀机理及 Cl⁻浓度对其腐蚀行为的影响规律, 为铝合金在不同服役环境中的腐蚀与防护提供依据。**方法** 通过电偶腐蚀实验, 在不同 Cl⁻浓度下偶接阳极氧化 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 根据腐蚀电流的变化规律分析、表面腐蚀形貌与成分的表征、并结合电化学测试, 分析了 Cl⁻浓度对阳极氧化 5A06 铝合金的电偶腐蚀行为的影响。**结果** 随着腐蚀时间的延长, 电偶电流呈现锯齿状波动, 总体表现为由高到低逐渐趋于稳定。电偶电流随着 Cl⁻质量分数的变化表现为 3.5%>5%>2%>6.5%>8%>0.5%, 且当 Cl⁻质量分数为 3.5%时电偶电流最大为 16.56 μA/cm²。**结论** 电偶腐蚀过程中 5A06 铝合金阳极氧化膜表面的腐蚀产物对点蚀坑产生堵塞, 阻碍了溶液中 Cl⁻进一步和基体发生反应, 阳极氧化膜表现为破坏—修复—破坏的循环往复过程; 溶液中 Cl⁻既可以促进铝合金阳极氧化膜的溶解, 增加铝合金电偶腐蚀的敏感性, 也会降低溶液中溶解氧的浓度从而抑制阳极反应发生。当 Cl⁻质量分数<3.5%时其促进溶解作用大于抑制反应作用, 而当 Cl⁻质量分数>3.5%时其抑制反应作用大于促进溶解作用, 因此电偶腐蚀速率随着 Cl⁻浓度的增大呈现先增大后减小的规律。

关键词: 阳极氧化; 5A06 铝合金; 电偶腐蚀; Cl⁻浓度; 点蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0161-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.015

Effect of Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of Anodized 5A06 Aluminum Alloy/1Cr18Ni9Ti Stainless Steel Coupling

LIANG Ming-hui¹, WU Xiang-qing¹, XIE Fa-qin¹, LI Zheng², HE Peng¹,
HE Dong-dong¹, WANG Shao-qing¹

(1. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. National Key Laboratory of Special Technology on UAV, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710065, China)

收稿日期: 2021-08-12; 修订日期: 2021-09-29

Received: 2021-08-12; Revised: 2021-09-29

基金项目: 国家自然科学基金 (52001256); 陕西省自然科学基金计划重点项目 (2021JM055)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52001256); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2021JM055)

作者简介: 梁明辉 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面腐蚀与防护技术。

Biography: LIANG Ming-hui (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: materials surface protection and corrosion technology.

通讯作者: 吴向清 (1968—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面腐蚀与防护技术。

Corresponding author: WU Xiang-qing (1968-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: materials surface protection and corrosion technology.

引文格式: 梁明辉, 吴向清, 谢发勤, 等. Cl⁻浓度对阳极氧化 5A06 铝合金/1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接件腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 161-168.

LIANG Ming-hui, WU Xiang-qing, XIE Fa-qin, et al. Effect of Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of Anodized 5A06 Aluminum Alloy/1Cr18Ni9Ti Stainless Steel Coupling[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 161-168.

ABSTRACT: The work aims to study the galvanic corrosion mechanism of anodized 5A06 aluminum alloy/1Cr18Ni9Ti stainless steel coupling and the effect of Cl^- concentration on its corrosion behavior, It provides a basis for the corrosion and protection of aluminum alloy in different service environments. The galvanic corrosion experiments of anodized 5A06 aluminum alloy and 1Cr18Ni9Ti stainless steel were set at different Cl^- concentrations. The effect of Cl^- concentration on the corrosion behavior of anodized 5A06 aluminum alloy was discussed, according to the analysis of the change law of the corrosion current, the characterization of the surface corrosion morphology and composition, and the electrochemical test. With the increasing of corrosion time, the galvanic current fluctuated zigzag and gradually decreases and then tended to be stable. The variation of galvanic current with Cl^- concentration was $3.5\% > 5\% > 2\% > 6.5\% > 8\% > 0.5\%$, When the Cl^- concentration was 3.5%, the maximum galvanic current was $16.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. In the process of galvanic corrosion, the corrosion products on the surface of 5A06 aluminum alloy anodic oxide film block the pitting pits, hinder the further reaction of Cl^- with substrate in solution. The anodic oxide film shows a cyclic process of destructing-repairing-destructing; Cl^- can not only promote the dissolution of anodic oxide film of aluminum alloy, increase the sensitivity of galvanic corrosion of aluminum alloy, but also reduce the concentration of dissolved oxygen in solution, which help to inhibit the occurrence of anodic reaction. When the concentration of Cl^- is less than 3.5%, the effect of promoting dissolution is greater than that of inhibiting reaction, and when the concentration of Cl^- is more than 3.5%, the effect of inhibiting reaction is more obvious than that of promoting dissolution. Therefore, The galvanic corrosion rate increases first and then decreases with the increase of Cl^- concentration.

KEY WORDS: anodic oxidation; 5A06 aluminum alloy; galvanic corrosion; Cl^- concentration; pitting

铝合金由于其高比强度、优良的加工性能、良好的耐腐蚀性,被广泛应用于航空、航海、武器装备等各大领域^[1-2]。尤其在减轻结构重量和船体维护方面具有显著优势^[3],其中 Al-Mg 系 5A06 (高镁) 铝合金具有良好的力学性能和成形性。适用于船舶制造的结构材料,在船舶的建造领域应用最广^[4-6]。但海洋环境具有高盐碱、湿度大、富含 Cl^- 的特点,恶劣的服役环境易诱发铝合金的点蚀、剥落腐蚀等多种腐蚀形式^[7-8],因此在海洋环境中服役的铝合金通常都要经过适当的表面处理,以增强其耐蚀性。如表 1 所示,常见的铝合金表面处理技术例如电镀、化学镀、阳极氧化、微弧氧化等均能够有效提高铝合金的耐腐蚀性^[9-15]。由于 5xxx 系铝合金主要运用于船舶结构,对硬度和耐磨性的要求较小,而对耐腐蚀性要求较高,故常常选用阳极氧化作为 Al-Mg 系铝合金的表面处理技术。

在实际工程应用中,铝合金经常与其他金属发生接触,在海洋环境中会产生电偶腐蚀。张晓云等^[16]

研究表明,0Cr13Ni8Mo2Al 钢与铝合金接触时,铝合金会出现严重的电偶腐蚀;王玲等^[17]、王莎莎等^[18]研究发现,铝合金和钢偶接时会加速铝合金的腐蚀,与未偶接的铝合金相比腐蚀速率明显增加。此外,研究发现,不同的海水环境对铝合金的腐蚀行为影响很大。Cui 等^[19]、陈跃良等^[20]研究发现 Cl^- 浓度的变化对铝合金的电偶腐蚀行为会产生重要影响,而海水的总盐度则随着地区的不同而不同,在某些海区和隔离性的内海中,盐度都有较大的变化^[21]。目前关于 Cl^- 浓度对铝合金电偶腐蚀行为的研究大多聚焦在铝合金基体,针对阳极氧化后铝合金电偶腐蚀规律的研究还鲜有报道,而现阶段服役的铝合金几乎都需要经过阳极氧化处理。因此,研究不同 Cl^- 浓度条件下阳极氧化 5A06 铝合金与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接后的电偶腐蚀行为和规律,对 5A06 铝合金结构的安全服役和防腐措施的实施具有重要意义,能够为铝合金在不同服役环境中的腐蚀与防护处理提供参考。

表 1 铝合金不同表面处理方法对比

Tab.1 Comparison of different surface treatment methods of aluminum alloy

Technology	Advantage	Disadvantage
Electroplating, electroless plating	1. Good corrosion resistance 2. Simple process	1. Poor adhesion between coating and substrate 2. The plating solution contains hexavalent chromium, which is harmful to human body and the environment ^[12]
Anodic oxidation	1. Good corrosion resistance, good combination of film and substrate 2. Simple process and environment-friendly 3. Good economy and wide applicability	Compared with micro arc oxidation, the coating is thinner, with poor hardness and wear resistance
Micro arc oxidation	1. High hardness, good wear resistance and corrosion resistance 2. Electrolyte pollution is small and environment-friendly	Large energy consumption and high cost, not suitable for large-area treatment ^[14]

1 实验

1.1 材料

实验材料选用 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 主要成分分别如表 2 和表 3 所示。按照航空工业标准 HB5374 加工 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 钢试样, 规格为 $110\text{ mm}\times25\text{ mm}\times3\text{ mm}$ 。5A06 铝合金试样表面经过打磨清洗后, 进行硫酸阳极氧化处理, 之后用重铬酸钾溶液进行封闭处理。

表 2 5A06 铝合金的化学成分
Tab.2 Chemical composition of 5A06 aluminum alloy
wt. %

Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Fe	Al
≤ 0.4	≤ 0.1	5.8-6.8	≤ 0.2	0.5-0.8	0.02-0.1	≤ 0.40	Bal.

表 3 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的化学成分
Tab.3 Chemical composition of 1Cr18Ni9Ti stainless steel
wt. %

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Fe
≤ 0.12	≤ 1	≤ 2	≤ 0.03	≤ 0.035	17-19	8-11	5(C%-0.02)-0.8	Bal.

1.2 电偶腐蚀实验

按照工业标准 ASTM G71—78 进行, 电偶对之间的间隙为 5 mm, 通过绝缘材料固定, 电偶对通过铜片与导线连接, 试样在溶液中的暴露面积均为 25 mm^2 , 电偶腐蚀示意图如图 1 所示。选择 NaCl 溶液中 Cl^- 质量分数分别为 0.5%、2%、3.5%、5%、6.5%、8% 作为腐蚀溶液, 并使用 AR8406 溶氧仪测定不同 Cl^- 溶液的溶解氧含量。每组实验设置 3 组平行试样, 试验时间为 20 h, 采用 ARZ-2 电偶腐蚀计测定电偶电流、电位差。腐蚀实验结束后, 使用 VEGA\\TESCAN 型扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS)

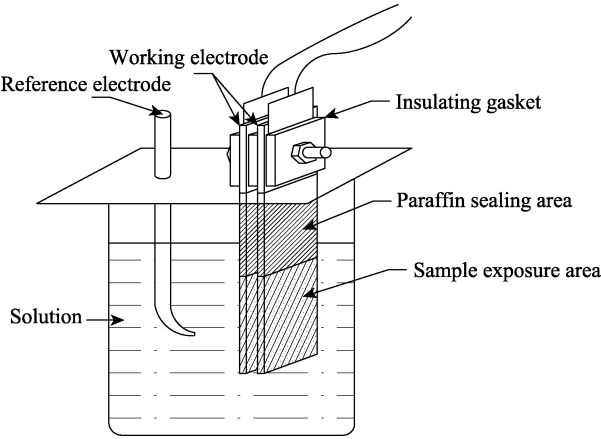


图 1 电偶腐蚀试样连接示意图
Fig.1 Connection diagram of galvanic corrosion sample

对试样进行形貌和成分分析, 采用二次电子成像, HV 为 20 kV。

1.3 电化学测试

使用 PARSTAT 2273 型电化学工作站进行阻抗谱 (EIS) 测试。采用经典的三电极体系, 以电偶腐蚀 20 h 后的阳极氧化铝合金为工作电极, 面积 1 cm^2 , 饱和甘汞电极作参比电极, Pt 片作为辅助电极, 测试溶液为中性环境中不同 Cl^- 浓度的 NaCl 溶液, 得到的数据用 ZSimpWin 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Cl^- 浓度对电偶电流的影响

图 2 为阳极氧化 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接后不同 Cl^- 浓度下的电偶腐蚀电流的变化曲线。由图 2 可见, 3.5% Cl^- 下的电偶腐蚀电流最大, 电偶腐蚀电流变化总体表现为锯齿状波动, 随着腐蚀时间延长呈现出逐渐降低并趋于稳定的变化趋势, 这是由于随着腐蚀反应过程的进行, 电极表面被腐蚀产物所覆盖, 导致阳极氧化膜层的孔隙减小, 阻碍了电极过程的液相传质步骤, 腐蚀过程由电子转移控制逐渐转变为氧扩散控制, 造成了电偶腐蚀电流由大到小的变化趋势。

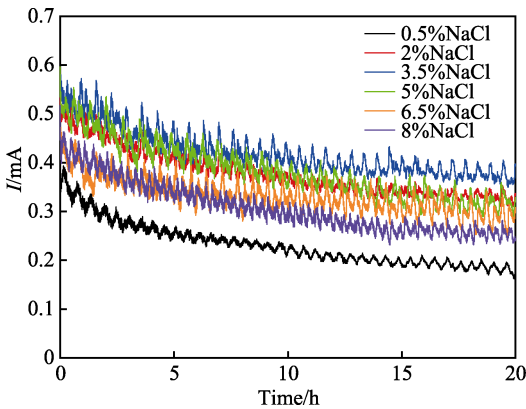


图 2 阳极氧化铝合金和不锈钢在不同 Cl^- 浓度下电偶腐蚀电流的变化曲线
Fig.2 Galvanic corrosion current curves of anodic aluminum alloy and stainless steel at different Cl^- concentrations

图 3 为不同 Cl^- 浓度条件下阳极氧化 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢偶接后的电偶腐蚀电流密度的变化。由图 3 可知, 电偶腐蚀电流密度随着 Cl^- 浓度增加呈现出先升高后降低的变化规律, 当 Cl^- 质量分数为 3.5% 时电偶腐蚀电流密度达到最大值, 为 $16.56\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。说明当 Cl^- 质量分数低于 3.5% 时, Cl^- 浓度增大了铝合金电偶腐蚀的敏感性。但当 Cl^- 质量分数超过 3.5% 后, 随着 Cl^- 浓度增加, 电偶腐蚀电流反而降低。图 4 为通过溶氧仪测定的相同温度下不同

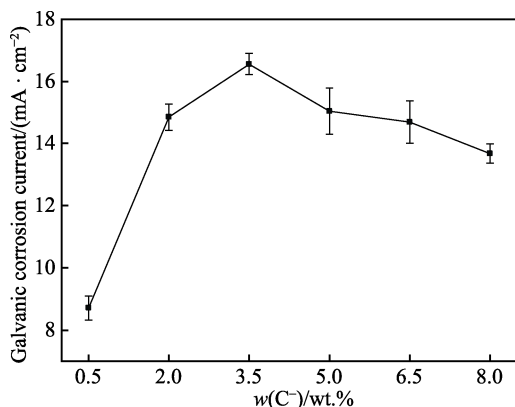


图3 电偶电流密度随 Cl^- 浓度的变化曲线
Fig.3 Curve of galvanic current density with Cl^- concentration

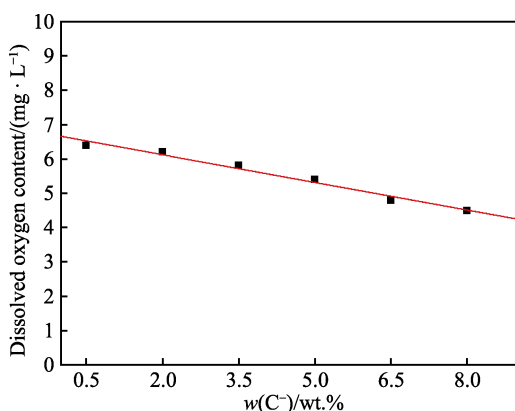


图4 溶解氧含量随 Cl^- 浓度的变化曲线
Fig.4 Variation curve of dissolved oxygen content with Cl^- concentration

Cl^- 浓度溶液中溶解氧的含量, 可以看到 Cl^- 浓度与溶解氧含量呈现负相关的关系, 由此表明过高的 Cl^- 浓度抑制了溶液中溶解氧的含量^[22-23], 间接抑制了偶接对中的阳极氧化反应的进行, 此时 Cl^- 浓度对电偶腐蚀电流的抑制作用大于促进作用, 因此电偶腐蚀电流

随着 Cl^- 浓度的增大而降低。当 Cl^- 质量分数为 3.5% 时, 促进电偶腐蚀敏感性和抑制溶解氧含量的综合效果使电偶腐蚀电流密度达到最大值。

2.2 Cl^- 浓度对电偶腐蚀电位的影响

表4为阳极氧化 5A06 铝合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在不同 Cl^- 浓度条件下, 偶接前和偶接 20 h 后的电偶电位。由表4可见, 阳极氧化 5A06 铝合金的电极电位比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的电极电位负, 因此偶接后阳极铝合金作为阳极加速腐蚀, 而不锈钢作为阴极受到保护。与此同时可以发现电偶腐蚀 20 h 后, 阳极 5A06 和阴极 1Cr18Ni9Ti 的电极电位均出现不同程度的负移, 说明阴阳极表面均出现了不同程度的腐蚀。

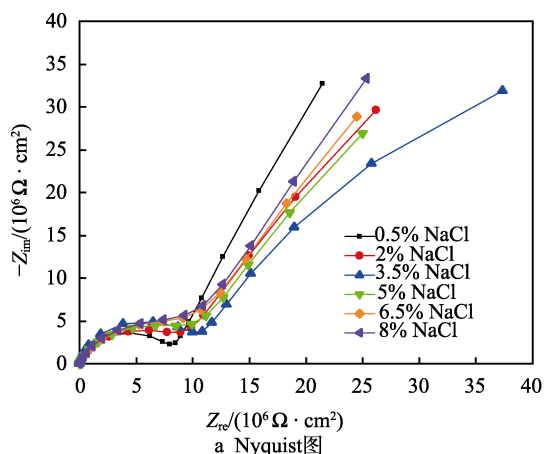
表4 阳极氧化铝合金和不锈钢偶接对
在不同 Cl^- 浓度下的电偶腐蚀电位

Tab.4 Galvanic corrosion potential of anodic aluminum alloy and stainless steel in different Cl^- concentration

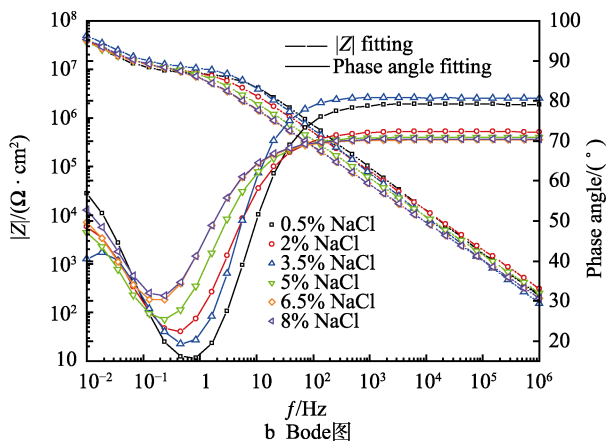
$w(\text{Cl}^-)/\text{wt. \%}$	Electrode potential before coupling/V		Electrode potential after coupling for 20 h/V	
	5A06	1Cr18NiMnTi	5A06	1Cr18NiMnTi
0.5	-0.803	-0.223	-0.847	-0.258
2.0	-0.783	-0.195	-0.884	-0.254
3.5	-0.798	-0.170	-0.853	-0.184
5.0	-0.782	-0.146	-0.818	-0.167
6.5	-0.779	-0.138	-0.811	-0.165
8.0	-0.753	-0.131	-0.773	-0.151

2.3 EIS 分析

图5为不同 Cl^- 浓度条件下偶接 20 h 后阳极氧化 5A06 铝合金试样的电化学阻抗谱。由图 5a 可见, Nyquist 曲线由两个容抗弧组成, 分别对应阳极氧化



a Nyquist图



b Bode图

图5 阳极氧化 5A06 试样在不同 Cl^- 浓度下偶接 20 h 后的电化学阻抗谱
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of anodized 5A06 samples after coupling in different Cl^- concentrations for 20 h: a) Nyquist plot; b) Bode plot

膜的双层结构。高频区的容抗弧反映出阳极氧化膜中多孔层的信息,不同 Cl⁻ 浓度下电偶腐蚀后,试样在高频区容抗弧半径大小基本接近,说明 5A06 阳极氧化膜多孔层的阻抗不随 Cl⁻ 浓度的变化而发生明显变化;而低频区的容抗弧则反映了阳极氧化膜阻挡层的信息,不同 Cl⁻ 浓度下电偶腐蚀后,低频区容抗弧半径大小依次为 0.5%>8%>6.5%>2%>5%>3.5%,说明当 Cl⁻ 质量分数为 3.5% 时,氧化膜阻挡层的阻抗值最小,耐蚀性最差。此外,低频区容抗弧半径显著大于高频区容抗弧的半径,表明阳极氧化膜阻挡层的极化电阻远大于多孔层的极化电阻,阻挡层起主要的防腐蚀作用。由 Bode 图可以观察到两条曲线,如图 5b 所示,分别是相位角曲线和阻抗模值曲线,相位角曲线随频率的降低先减小后增大,相位角曲线在低频区和高频区分别存在两个波峰并与 Nyquist 图中的容抗弧相对应。

上文提到的 EIS 拟合均是通过图 6 所示的等效电路进行,双时间常数 EIS 的电路码为 $R(QR)(QR)$ 。图中, R_s 表示溶液电阻, R_p 和 R_b 分别表示氧化膜多孔层和阻挡层的电阻; Q_p 和 Q_b 为阳极氧化膜双电层的常相位角元件,即不完美电容,其阻抗可表示为 $Z_{CPE}=[C(j\omega)]^{n-1}$,其中 j 代表虚数单位, ω 代表角频率, n 代表频率色散系数。由于多孔层和阻挡层不具有均

匀性,多孔层和阻挡层处的非理想电容为恒定相位元素 CPE,恒定相位元素用于解释各层性质的不规则性和变化, n 代表频散因子,范围为 0~1,当 $n=1$ 时, C_{CPE} 可被视为恒电容。

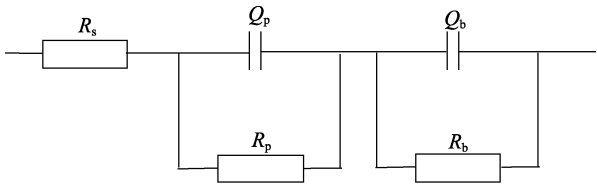


图 6 拟合阳极氧化 5A06 铝合金试样 EIS 数据的等效电路
Fig.6 Equivalent circuit for fitting EIS data of 5A06 aluminum alloy sample with anodic oxidation

表 5 为 EIS 拟合后得到的电化学参数,由表可见,阳极氧化膜阻挡层的电阻值 R_b 比多孔层电阻值 R_p 高约 1 个数量级,说明阳极氧化膜中阻挡层起主要的防腐蚀作用。可以看到电偶腐蚀 20 h 后,阻挡层电阻值 R_b 随 Cl⁻ 浓度变化的规律表现为 0.5%>8%>6.5%>2%>5%>3.5%,与电偶腐蚀电流的规律相一致(图 2)。当 Cl⁻ 质量分数为 3.5% 时, R_b 最小,阻挡层的耐蚀性最差;而当 Cl⁻ 质量分数为 0.5% 时, R_b 最大,阻挡层的耐蚀性最好。

表 5 EIS 所得阳极氧化铝合金在不同 Cl⁻ 浓度下偶接 20 h 后的电化学参数
Tab.5 Electrochemical parameters of anodic aluminum alloy prepared by EIS after coupling in different Cl⁻ concentrations for 20 h

$w(\text{Cl}^-)/\text{wt.}\%$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Q_p		$R_p/(10^6\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Q_b		$R_b/(10^8\Omega\cdot\text{cm}^2)$
		$Q-Y_0$	n		$Q-Y_0$	n	
0.5	9.99×10^{-3}	4.70×10^{-9}	8.87×10^{-1}	8.04	2.43×10^{-7}	7.84×10^{-1}	6.74
2.0	4.31×10^{-4}	1.14×10^{-8}	8.11×10^{-1}	9.02	2.17×10^{-7}	7.46×10^{-1}	2.46
3.5	2.32×10^{-4}	5.00×10^{-9}	9.18×10^{-1}	10.1	1.63×10^{-7}	7.69×10^{-1}	1.16
5.0	4.96×10^{-5}	1.88×10^{-8}	7.92×10^{-1}	10.1	2.52×10^{-7}	7.61×10^{-1}	2.08
6.5	2.86×10^{-5}	2.81×10^{-8}	7.83×10^{-1}	10.0	2.46×10^{-7}	7.63×10^{-1}	3.01
8.0	8.05×10^{-6}	2.75×10^{-8}	7.88×10^{-1}	9.83	2.17×10^{-7}	7.57×10^{-1}	5.67

2.4 腐蚀形貌及组成分析

图 7 为阳极氧化 5A06 铝合金原始试样和在不同 Cl⁻ 浓度条件下电偶腐蚀 20 h 后试样的表面宏观形貌。由图 7a—g 可见,阳极氧化铝合金原始试样表面没有明显缺陷,在 Cl⁻ 质量分数为 0.5% 和 8% 溶液中腐蚀后,阳极氧化 5A06 铝合金试样氧化膜较完整,膜层上仅有少量点蚀坑分布;而在 Cl⁻ 质量分数为 3.5% 溶液中腐蚀 20 h 后,阳极氧化 5A06 铝合金试样氧化膜表面的点蚀坑数量最多,腐蚀最严重。1Cr18Ni9Ti 作为电偶对的阴极,电极表面发生还原反应,受到保护,实验前后试样表面无显著变化。

图 8 为阳极氧化 5A06 铝合金原始试样和不同 Cl⁻ 浓度条件下偶接 20 h 后的微观形貌。由图 8 可见,

与原始试样表面相比,偶接 20 h 后阳极氧化 5A06 铝合金表面零散分布着点蚀坑,通过 Image J 软件计算阳极氧化铝合金在不同 Cl⁻ 浓度下电偶腐蚀 20 h 后膜层孔隙率的结果表明(表 6),氧化膜表面孔隙率大小依次为 3.5%>5%>2%>6.5%>8%>0.5%,且当 Cl⁻ 质量分数为 3.5% 时,阳极氧化 5A06 铝合金氧化膜表面点蚀坑之间形成腐蚀通道连接成片。

选取电偶腐蚀后阳极氧化 5A06 铝合金表面典型的点蚀坑进行观察(图 9),并针对不同区域进行能谱分析(表 7)。由图 9 可见,点蚀坑呈椭球状,中间凹陷处为黑色,蚀坑边缘为白色。EDS 结果表明,点 1、4 处为阳极氧化膜表面无缺陷处,氧化膜主要由 O 和 Al 元素组成, Mg 为铝合金中的第二相元素,而 Cl、S、Cr 元素分别为腐蚀环境、硫酸阳极化工艺

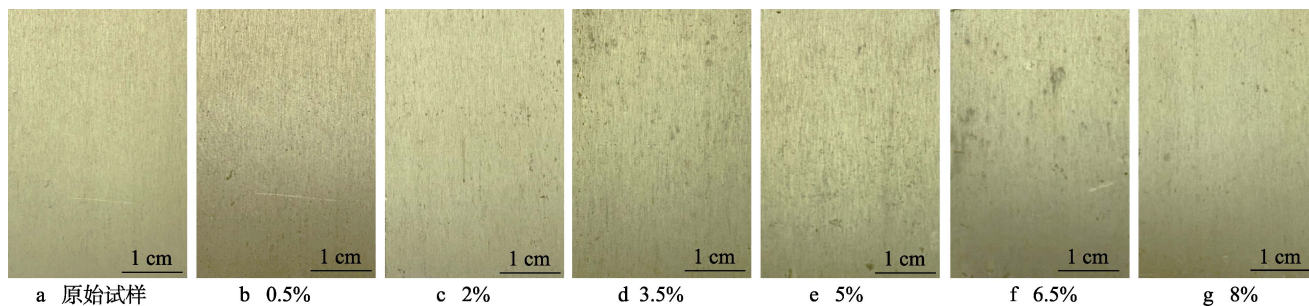


图 7 阳极氧化 5A06 铝合金原始试样及在不同 Cl^- 浓度下偶接 20 h 后试样的宏观形貌

Fig.7 Macromorphology of anodized 5A06 aluminum alloy original samples and samples after coupling in different Cl^- concentrations for 20 h is as follows: a) original sample; b) 0.5%; c) 2%; d) 3.5%; e) 5%; f) 6.5%; g) 8%

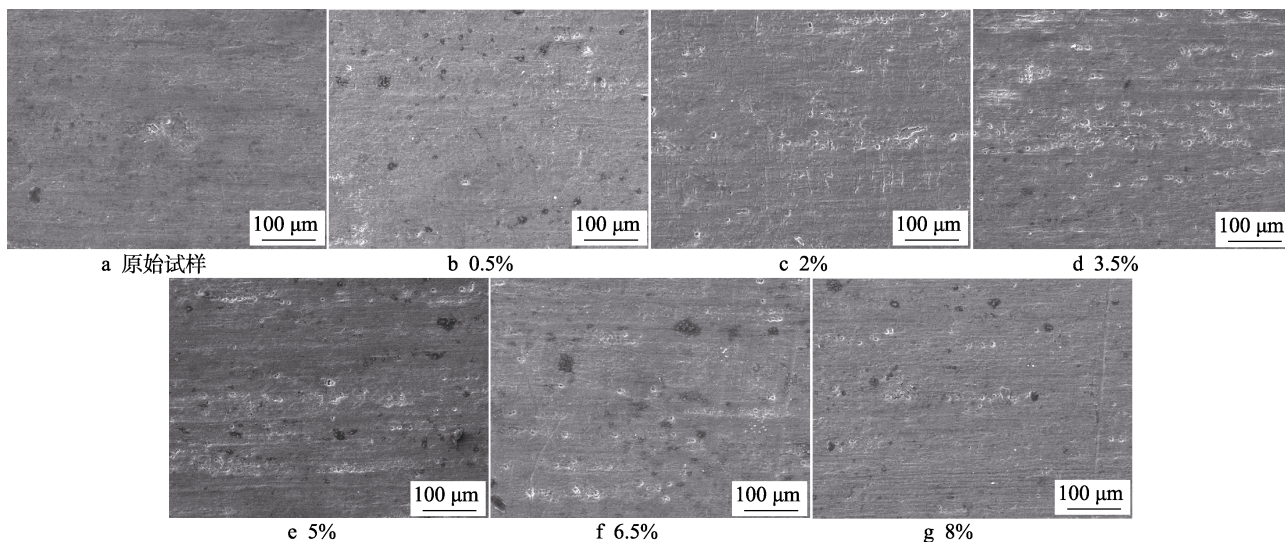


图 8 阳极氧化 5A06 铝合金原始试样及在不同 Cl^- 浓度下偶接 20 h 后的微观形貌

Fig.8 Microstructure of anodized 5A06 aluminum alloy original samples and samples after coupling in different Cl^- concentrations for 20 h is as follows: a) original sample; b) 0.5%; c) 2%; d) 3.5%; e) 5%; f) 6.5%; g) 8%

表 6 不同 Cl^- 浓度下偶接 20 h 后阳极氧化膜层的孔隙率
Tab.6 Porosity of anodic oxidation film in NaCl solution with different Cl^- concentration after coupling for 20 h %

0.5wt. %	2wt. %	3.5wt. %	5wt. %	6.5wt. %	8wt. %
0.719	1.986	3.023	2.019	1.858	1.328

和阳极氧化后封孔处理时所引入。图 9 点蚀坑中黑色区域点 2、5 的能谱分析结果表明 (表 7), 其主要成分为 Al 和 O, 且 Al 元素含量略高于 O 元素含量, 与点 1、4 处元素成分比较可以发现, 点蚀坑中 Al 元素含量明显升高、而 O 元素含量降低, 说明此处阳极氧化膜发生了溶解并且部分基体暴露, 可以推断黑色

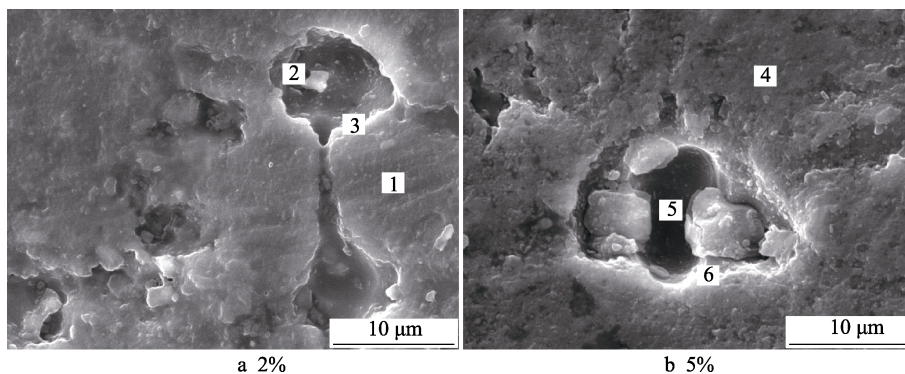


图 9 5A06 铝合金在不同 Cl^- 浓度下偶接 20 h 后阳极氧化膜表面典型点蚀坑形貌
Fig.9 Typical pitting morphology of anodic oxide film on 5A06 aluminum alloy after coupling with different Cl^- concentration for 20 h

区域为暴露的基体, 溶液中的 O₂ 通过孔隙与基体发生氧化反应, 过程如反应(1)所示。此外点 2、5 区域没有 Mg 元素存在, 这是由于 Mg 元素相比 Al 元素更加活泼, 因此 Cl⁻ 在氧化膜表面活性处(缺陷或 Mg 元素等第二相粒子附近)发生吸附^[24-25], 并与活泼的 Mg 元素优先发生反应, 从而诱发点蚀坑, 促进了阳极氧化膜阳极溶解反应的进行。点蚀坑周围白色腐蚀产物的 EDS 结果显示(点 3、6), 与点 1、4 相比, 点蚀坑周围的 O 元素含量升高, Al 元素含量降低, 说明此处氧化膜发生了溶解, 并有腐蚀产物附着在表面, 且 Al 元素和 O 元素的比例为 1:2~1:3, 可以推断白色腐蚀产物主要由 AlOOH 或 Al(OH)₃ 构成^[26], AlOOH 或 Al(OH)₃ 形成沉淀附着在点蚀坑周围。

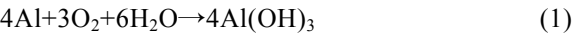
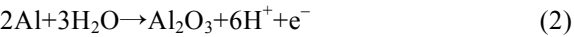


表 7 不同位置的 EDS 测试结果
Tab.7 EDS test results at different locations

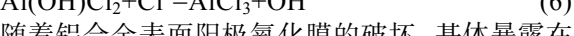
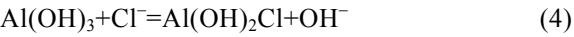
Points	at. %					
	O	Al	Cl	Cr	S	Mg
1	60.5	34.5	0.9	0.6	2.6	0.9
2	37.0	57.6	1.1	2.6	1.7	
3	69.5	26.8	0.5	0.5	1.8	0.9
4	57.5	37.3	0.6	0.8	2.9	0.9
5	35.9	56.7		7.4		
6	68.6	29.4	1.0			1.0

2.5 电偶腐蚀过程及机理分析

铝合金阳极氧化过程中, 氧化膜的形成和溶解同时进行。氧化膜的形成过程由反应(2)描述, 氧化膜生长过程中形成的 Al₂O₃ 膜和溶液中 H⁺ 会发生反应, 造成阳极氧化膜表面形成孔洞, 溶解过程由反应(3)描述^[27]。



因此铝合金表面阳极氧化膜具有多孔结构, 这些多孔及缺陷处在电偶腐蚀过程中会优先发生腐蚀, 形成点蚀坑。点蚀坑逐渐长大并与邻近的点蚀坑之间形成腐蚀通道, 蚀坑中闭塞电池的自催化作用以及腐蚀介质的渗透引起蚀坑内部腐蚀加剧, 点蚀坑逐渐长大至连接成片。随着反应进行, 阳极氧化膜表面点蚀坑附近逐渐形成了 AlOOH 或 Al(OH)₃, 同时溶液中 Cl⁻ 选择性吸附在阳极氧化膜的孔隙或缺陷处, 并在反应中逐步取代 Al(OH)₃ 中的羟基, 形成 Al(OH)_xCl_{3-x} (x<3) 暂态中间化合物并最终形成可溶性腐蚀产物 AlCl₃, 从而导致阳极氧化膜不断溶解^[28]。其过程由反应(4)~(6)描述。



随着铝合金表面阳极氧化膜的破坏, 基体暴露在溶液中, 氧化膜的孔隙有利于 O₂ 扩散至基体并发生

氧化反应, 促进了基体阳极溶解反应的进行。与此同时, 基体 Al 与溶液中 O₂ 和水反应生成的 Al(OH)₃ 又阻碍了溶液中 O₂ 与基体的氧化反应, 对基体产生了保护作用, 使得阳极氧化膜表现为动态的破坏—修复—破坏的循环往复过程, 即氧化膜具有自我修复功能, 因此由图 2 观察到电偶腐蚀电流的变化呈现出锯齿状。

此外, Cl⁻ 浓度的升高促进了阳极氧化膜的溶解, 使得电偶腐蚀速率表现出随 Cl⁻ 浓度升高不断增加的趋势; 但 Cl⁻ 浓度的升高同时抑制了溶液中溶解氧含量, 间接抑制了电偶腐蚀阳极反应的进行, 因此电偶腐蚀速率呈现出随 Cl⁻ 浓度升高达到最大值后又降低的规律。当 Cl⁻ 质量分数小于 3.5% 时, 其促进溶解作用大于抑制反应作用, 表现为随着 Cl⁻ 浓度增大, 电偶电流逐渐增大; 当 Cl⁻ 质量分数约为 3.5% 时, 促进作用和抑制作用达到一个相对平衡的状态, 两种因素的综合作用使得此时的电偶电流达到最大; 当 Cl⁻ 质量分数大于 3.5% 时, 其抑制反应作用大于促进溶解作用, 表现为随着 Cl⁻ 浓度增大, 电偶电流逐渐减小。

3 结论

1) 5A06 铝合金阳极氧化膜具有自修复功能, 电偶腐蚀过程中 5A06 铝合金阳极氧化膜表面的腐蚀产物对点蚀坑产生堵塞, 阻碍了溶液中 Cl⁻ 进一步和基体发生反应, 阳极氧化膜表现为破坏—修复—破坏的循环往复过程, 即电偶腐蚀电流出现锯齿状波动。

2) Cl⁻ 浓度对阳极氧化 5A06 铝合金的电偶腐蚀速率有显著影响, 电偶电流密度随着 Cl⁻ 浓度的变化表现为 3.5%>5%>2%>6.5%>8%>0.5%。溶液中 Cl⁻ 既可以促进铝合金阳极氧化膜的溶解, 增加铝合金电偶腐蚀的敏感性, 也会降低溶液中溶解氧的浓度从而抑制阳极反应发生。两种因素的综合作用, 使电偶腐蚀速率呈现出先增大后减小的变化趋势。

3) 当 Cl⁻ 质量分数为 3.5% 时, 阳极氧化 5A06 铝合金的腐蚀电流密度最大, 为 16.56 μA/cm², 此时阳极氧化膜表面的孔隙率最大, 腐蚀最严重。

参考文献:

[1] 韩克, 欧忠文, 蒲滕, 等. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 92-96.
HAN Ke, OU Zhong-wen, PU Teng, et al. Development of Hard Anodizing of Aluminum and Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 92-96.

[2] 高安江, 岳亮. 南海海洋大气环境下铝合金腐蚀与防护研究[J]. 世界有色金属, 2017(4): 15-17.
GAO An-jiang, YUE Liang. Study on Aluminum Alloy Corrosion and Protection under the South Sea Atmospheric Environment[J]. World Nonferrous Metals, 2017(4): 15-17.

- [3] SIELSKI R A. Research Needs in Aluminum Structure[J]. Ships and Offshore Structures, 2008, 3(1): 57-65.
- [4] WAHID M A, SIDDIQUEE A N, KHAN Z A. Aluminum Alloys in Marine Construction: Characteristics, Application, and Problems from a Fabrication Viewpoint[J]. Marine Systems & Ocean Technology, 2020, 15(1): 70-80.
- [5] 齐忠原, 巫瑞智, 王国军, 等. 铝合金在船舶和海洋工程中的应用[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(1): 12-18.
QI Zhong-yuan, WU Rui-zhi, WANG Guo-jun, et al. Application of Aluminum Alloys in Shipping and Ocean Engineering[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2016, 44(1): 12-18.
- [6] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(2): 59-63, 80.
HOU Jian, ZHANG Peng-hui, GUO Wei-min. Study on Corrosion of Aluminum Alloys for Ship Applications in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(2): 59-63, 80.
- [7] DELGADO-ALVARADO C, SUNDARAM P A. A Study of the Corrosion Behavior of Gamma Titanium Aluminide in 3.5 Wt% NaCl Solution and Seawater[J]. Corrosion Science, 2007, 49(9): 3732-3741.
- [8] ZHANG Sheng, ZHANG Teng, HE Yu-ting, et al. Long-Term Atmospheric Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T4 in Coastal Environment: Surface and Sectional Corrosion Behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 460-471.
- [9] ZHAO Qi-yue. Corrosion Behavior of Anodized 7B50 Aluminum Alloy in Different Atmospheric Environments [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019: 8228-8242.
- [10] 王慧婷, 史娜, 刘章, 等. 6xxx 系铝合金表面腐蚀及其防腐的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 160-167.
WANG Hui-ting, SHI Na, LIU Zhang, et al. Surface Corrosion and Corrosion Prevention of 6xxx-Series Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 160-167.
- [11] ZHANG Jie, WANG Jia, ZHANG Bin-bin, et al. Fabrication of Anodized Superhydrophobic 5083 Aluminum Alloy Surface for Marine Anti-Corrosion and Anti-Biofouling [J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2020, 38(4): 1246-1255.
- [12] 梁轩, 魏凯. 金属防护用镍基化学镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(17): 1166-1170.
LIANG Xuan, WEI Kai. Research Progress of Nickel-Based Electroless Plating Technologies in Protection of Metallic Materials[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(17): 1166-1170.
- [13] RASHIDI A M, AMADEH A. Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(1): 82-86.
- [14] MATYKINA E, ARRABAL R, PARDO A, et al. Energy-Efficient PEO Process of Aluminium Alloys[J]. Materials Letters, 2014, 127: 13-16.
- [15] 雷欣, 林乃明, 邹娇娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.
LEI Xin, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [16] 张晓云, 汤智慧, 孙志华, 刘明辉, 李斌. 0Cr₁₃Ni₈Mo₂Al 钢与铝合金和钛合金接触腐蚀与防护研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(10): 423-426.
ZHANG Xiao-yun, TANG Zhi-hui, SUN Zhi-hua, et al. GALVANIC CORROSION AND PROTECTION OF 0Cr₁₃Ni₈Mo₂Al STAINLESS STEEL COUPLED WITH ALUMINUM ALLOY AND TITANIUM ALLOY[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(10): 423-426.
- [17] 王玲, 宣卫芳, 牟献良. 2A11 铝合金/碳钢偶接件在强化自然环境条件下的腐蚀特性[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 1-4.
WANG Ling, XUAN Wei-fang, MU Xian-liang. Corrosion Performance of 2A11 Aluminium Alloy Coupled with Carbon Steel in Accelerated Natural Environmental Condition[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 1-4.
- [18] 王沙沙, 杨浪, 肖葵, 等. 工业海洋大气环境下阳极氧化 6061 铝合金的电偶腐蚀行为[J]. 工程科学学报, 2018, 40(7): 833-841.
WANG Sha-sha, YANG Lang, XIAO Kui, et al. Galvanic Corrosion of Anodized 6061 Aluminum Alloy in an Industrial-Marine Atmospheric Environment[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(7): 833-841.
- [19] PYUN S I, MOON S M, AHN S H, et al. Effects of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ Ions on Anodic Dissolution of Pure Aluminum in Alkaline Solution[J]. Corrosion Science, 1999, 41(4): 653-667.
- [20] 陈跃良, 赵红君, 王晨光, 等. 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢短期腐蚀的电化学行为研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(1): 34-39.
CHEN Yue-liang, ZHAO Hong-jun, WANG Chen-guang, et al. Short-Term Electrochemical Corrosion Behavior of 7B04 Aluminum Alloy and 30CrMnSiA Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(1): 34-39.

责任编辑: 万长清