

高强铝合金循环盐雾加速腐蚀行为与机理研究

赵鹏飞¹, 文磊², 郭文营¹, 吴俊升²

(1. 航天科工防御技术研究试验中心, 北京 100854; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究 2A12 铝合金在室内模拟及强化腐蚀环境下的腐蚀行为与机理, 建立快速评价铝合金腐蚀寿命的加速试验方法。**方法** 利用设计的室内加速腐蚀环境试验谱, 通过实施模拟海洋大气环境效应的循环盐雾加速腐蚀试验, 采用外观检查、SEM、XRD 及电化学测试等手段, 表征了暴露不同周期样品的腐蚀失重、腐蚀形貌、腐蚀产物成分、极化曲线及阻抗谱等腐蚀性能, 分析和归纳了铝合金的加速腐蚀行为与机理。**结果** 随着腐蚀暴露时间的延长, 2A12 样品腐蚀失重动力学符合幂函数规律且关系式为 $D=1.662t^{1.061}$, 腐蚀速率呈现短暂降低后迅速增加再逐步下降的变化趋势; 腐蚀形貌从腐蚀产物均匀分布到逐渐变得集中和突出表面, 后期局部出现脱落, 腐蚀产物成分均以 Al_2O_3 为主, 与腐蚀机理分析的化学反应过程基本一致。极化曲线 Tafel 拟合结果表明, 腐蚀电位整体呈现稳定并缓慢减小的变化趋势 ($-0.509 \sim -0.392$ V), 腐蚀电流密度呈现先波动增加后减小的变化趋势 ($0.271 \sim 0.882$ A/cm²); 阻抗谱均在高频区表现为 1 个容抗弧, 且容抗弧半径呈现“减小—增大—减小至稳定”的变化趋势; 阻抗谱等效电路拟合结果表明, 腐蚀产物膜电阻 R_f 呈现“增大—减小—增大—减小”的变化趋势, 极化电阻 R_p 整体呈现先减小后增大的变化趋势。**结论** 循环盐雾环境对高强铝合金腐蚀的加速效果显著, 从腐蚀动力学、腐蚀产物形貌及成分、电化学特性等角度, 能够比较全面地表征铝合金的加速腐蚀行为与机理, 为进一步研究加速腐蚀试验的模拟性和相关性提供条件。

关键词: 高强铝合金; 循环盐雾试验; 腐蚀行为与机理; 电化学测试

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)10-0260-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.027

Accelerated Corrosion Behavior and Mechanism of High-strength Aluminum Alloy by Cyclic Salt-spray Test

ZHAO Peng-fei¹, WEN Lei², GUO Wen-Ying¹, WU Jun-sheng²

(1. Aerospace Science & Industry Corp Defense Technology R&T Center, Beijing 100854, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Although natural environmental tests were one realistic and accurate method for studying and evaluating the equipment corrosion life, but it had to be cost so many time and money for high-reliability and long-life products, which could not be accepted and carried out generally. Therefore, the artificial accelerated corrosion tests were developed to overcome the

收稿日期: 2021-04-10; 修订日期: 2021-12-31

Received: 2021-04-10; Revised: 2021-12-31

基金项目: 技术基础科研项目 (JSHS2016204B002)

Fund: Technical Basic Scientific Research Projects (JSHS2016204B002)

作者简介: 赵鹏飞 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为装备环境与可靠性工程技术、环境与力学耦合失效研究。

Biography: ZHAO Peng-fei (1985-), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: environment and reliability technology of materiel, environmental-mechanical coupling failure.

引文格式: 赵鹏飞, 文磊, 郭文营, 等. 高强铝合金循环盐雾加速腐蚀行为与机理研究[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 260-268.

ZHAO Peng-fei, WEN Lei, GUO Wen-ying, et al. Accelerated Corrosion Behavior and Mechanism of High-strength Aluminum Alloy by Cyclic Salt-spray Test[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 260-268.

huge cost problem of time and money, such as cycle infiltration test, salt-spray test and so on. The simulation and relation characteristics to contrast with the outdoor results were key factors for designing and evaluating the accelerated testing methods, which could be considered as follows, (a) alternating wet and dry process of specimen surface; (b) corrosion kinetics laws; (c) morphology, composition and structure of corrosion products; (d) electrochemical properties and mechanisms of corrosion process.

In this article, to study the corrosion behavior and mechanism of 2A12 aluminum alloy under the interior simulated and strengthened corrosion environment, and establish the accelerated test methods for evaluating the corrosion life of aluminum alloy. Utilizing the designed accelerated corrosion environment testing spectrum, accelerated corrosion tests by cyclic salt-spraying were performed to simulate marine atmospheric environment effect. By means of testing methods of scanning electron microscope, X ray diffraction, electrochemical and so on, the corrosion performance of specimens after different exposure time, such as corrosion weight loss, corrosion morphology, corrosion products composition, polarization curves and impedance spectroscopy were characterized. Accelerated corrosion behavior and mechanism of aluminum alloy were analyzed and concluded.

With the corrosion exposure time extension, 2A12 specimen corrosion weight loss conformed to power function law with the expression as $D=1.662t^{1.061}$, and corrosion rate appeared the variation trend of reducing briefly, then increasing rapidly and then declining gradually. Corrosion morphology appeared that corrosion products distributed from uniform to concentrated and outstanding, and fallen off from the specimen surface in anaphase. The chemical constituents of corrosion products mainly contained Al_2O_3 , which was almost the same with chemical process by corrosion mechanism analysis. The results of polarization curve fitted by Tafel was indicated that corrosion potential appeared a steady and slowly decreasing trend (-0.509 – -0.392 V), corrosion current density appeared a tendency for fluctuation to increase and then decrease (0.271 – 0.882 A/cm²); Electrochemical impedance spectroscopy performed for one capacitive loop in high-frequency zone, and the radius of capacitive loops presented a trend of decrease, increase and decrease to stable. The results of EIS fitted by equivalent circuit was indicated that corrosion product film resistance appeared a trend of increase, decrease, increase and decrease, polarization resistance appeared a trend of a tendency to decrease and then increase.

The interior accelerated corrosion testing was established to simulate and study the marine atmospheric environment corrosion of high-strength aluminum alloy. Experimental results showed that the corrosion accelerated effect was significant for high-strength aluminum alloy by cyclic salt-spray test, the corrosion behavior and mechanism of aluminum alloy could be characterized more comprehensively from the point of view of corrosion kinetics, corrosion morphologies, corrosion products constitutes and electrochemical characteristics, which could provide conditions for investigating the simulation and correlation of accelerated corrosion test.

KEY WORDS: high-strength aluminum alloy; cyclic salt-spray test; corrosion behavior and mechanism; electrochemical measurement

近年来,根据军事斗争需要越来越多的武器装备部署到沿海、岛礁及舰载平台,由于这些地区气候环境条件恶劣,常年高温、高湿、高盐雾、光照强、雨量充沛,装备结构材料在长期贮存及使用过程中不可避免地会出现腐蚀问题。随着服役时间的延长,发现由腐蚀直接或间接作用导致的产品功能失效和结构破坏问题频发^[1-3],严重影响装备的战备完好性和作战效能。例如,某舰载装备腐蚀和老化问题严重,陀螺、高度表、驾驶仪、雷达及伺服机构等产品均出现多种形式的功能失灵和性能故障;某地面装备出现螺钉锈蚀、涂层脱落、紧固件及关重承力构件出现应力腐蚀裂纹等。因此,海洋大气环境逐渐成为导致该地域装备结构腐蚀损伤及疲劳寿命降低的关键因素。

高强铝合金因其优良的轻质高强性能而广泛应

用于航空航天装备的结构材料,其在各种自然大气环境中的腐蚀行为及损伤规律日益得到工程技术人员的重视^[4-5],并在自然大气和室内模拟大气环境下开展了一系列研究^[6-10]。Sun 等^[11]研究了典型高强铝合金在城市、沿海及工业环境下的长周期腐蚀行为,发现铝合金在沿海大气环境下暴露 20 a 后腐蚀严重且力学性能出现大幅下降。董超芳等^[12-13]利用盐雾模拟试验分别研究了 7A04 及 2A12 铝合金在大气环境腐蚀初期的电化学特性和微区电弧电化学行为,发现氯离子对铝合金腐蚀具有明显的加速作用,腐蚀初期不断生成的腐蚀产物对腐蚀反应产生阻碍作用。蔡健平等^[14]分别利用周期浸润试验和综合环境试验研究了 LY12CZ 和 LC4CS 铝合金的腐蚀行为,并与户外试验结果进行比较,结果表明,综合环境试验能较好地

模拟户外环境作用过程和腐蚀行为。研究表明,自然环境试验^[15]是研究和评价装备铝合金材料耐大气腐蚀的基本方法,但多数装备设计寿命一般可长达10 a以上,直接开展模拟装备服役自然环境的常规暴露试验,时间及经费代价巨大且效费比不高。因此,研究人员发展了实验室条件下的人工加速试验,如浸润试验^[16]、盐雾试验^[17]等。加速试验的室内外模拟性和相关性无疑是试验设计和评价的关键因素,可从以下几个方面进行考虑^[18]:(1)样品表面干湿交替作用过程;(2)腐蚀动力学规律;(3)腐蚀产物形貌、成分及结构(腐蚀二次过程及阻滞特性)腐蚀过程的电化学特性和机理。

本文通过实施模拟热带海洋大气环境效应的循环盐雾加速腐蚀试验,采用失重动力学、扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)及电化学测试等分析方法,对2A12高强铝合金的加速腐蚀试验方法、腐蚀行为及电化学机理进行了研究,为进一步研究装备材料加速腐蚀试验的模拟性及相关性提供参考。

1 试验

1.1 样品

试验用样品为2A12高强铝合金(T4状态)裸材,表1为铝合金的化学成分。将铝合金板切成100 mm×50 mm×4 mm的试样,将试验暴露面用80#—2000#的水磨砂纸依次打磨并进行抛光处理,直至表面没有划痕、裂纹等缺陷。用无水乙醇对试样表面油污和杂质进行清洗,并在干热气流中烘干,然后使用电子秤对试样进行称量(精确到0.1 mg)。本次试验定期取样检测周期为6次,每组平行试样数量为4件,原始样品预留1件,则投入的样品数量为25件。

表1 试验铝合金成分

Tab.1 Chemical composition of experimental aluminum alloy wt. %

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Al	Others
0.5	0.5	3.8-4.9	0.3-0.9	1.2-1.8	0.1	0.3	0.15	Bal.	0.6

1.2 加速腐蚀试验

依据某装备铝合金产品的使用环境及加速腐蚀试验谱设计过程^[19],本次试验采取酸性盐雾干湿循环的加速腐蚀方法,试验条件为:(1)腐蚀溶液为5%NaCl+0.05%Na₂SO₄+0.05%CaCl₂的混合溶液;(2)盐雾喷淋,温度为(40±1)℃,持续4 h,盐溶液沉降率为1~3 mL/(80 cm²·h);(3)干燥过程中,温度为(60±1)℃,相对湿度<30%,持续4 h;(d)循环周期为8 h,干湿过程转化时间不大于0.5 h。试验条件施加顺序示意如图1所示。

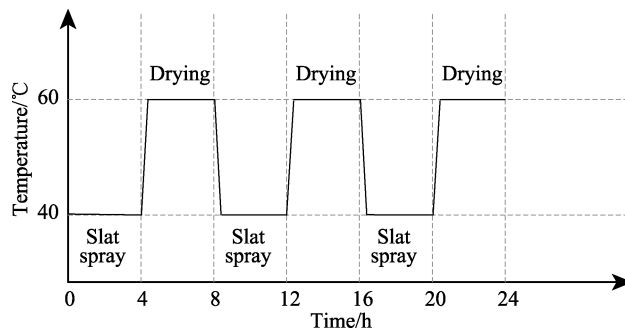


图1 加速腐蚀试验条件施加顺序示意

Fig.1 Controlled curve sketch of accelerated corrosion test

采用高级循环腐蚀环境箱(法国, ATLAS CCX2000)施加酸性盐雾干湿循环的腐蚀环境。试验过程中按照确定的试验条件和施加顺序(见图1),循环地对铝合金样品施加腐蚀破坏作用,并分别在5、10、20、40、60、80 d的试验时间节点进行取样和腐蚀性能检测,以便掌握材料的腐蚀行为及腐蚀破坏规律。定期取出的样品在清洗前先在室内条件下自然干燥1 h,然后用温度不超过40℃的流动水对样品进行清洗,以去除样品表面残留的盐分,接着用干热气流进行烘干处理。

1.3 腐蚀性能测试

试验过程中定期取出4件带有腐蚀产物的样品,其中3件用于腐蚀失重分析,1件利用线切割加工出若干10 mm×10 mm的小试片进行形貌及成分分析和电化学测试。

1.3.1 腐蚀失重分析

参考GB/T 16545—2015^[20]表A.1推荐的化学清洗方法(代号C.1.1),对铝合金试样表面的腐蚀产物进行清除,除锈剂为硝酸($\rho=1.42$ g/mL),清洗时间为1~5 min,清洗温度为20~25℃。然后用清水冲洗后使用无水乙醇进行浸泡,取出后立即使用干热气流进行烘干,并放入电子秤中进行称量。通过试样腐蚀试验前后的质量对比和失重曲线拟合,获得铝合金样品的腐蚀动力学规律和变化关系方程。

国内外学者通过碳钢和铝合金等材料大气暴晒试验研究^[21-23],积累了大量的大气腐蚀暴露试验数据。经回归分析证明,碳钢和低合金钢的大气腐蚀动力学遵循幂函数规律:

$$D=At^n \quad (1)$$

式中: D 为腐蚀失重(或深度),mm; t 为暴露时间,a; A 为第1年腐蚀速率; n 为常数,数值越小说明钢的耐腐蚀性能越好。

1.3.2 腐蚀形貌观测

采用数码照相机观察腐蚀试样的宏观形貌,并进行外观检查和宏观拍照。用金相显微镜和扫描电镜(SEM)观察样品腐蚀后的表面微观形貌,并结合EDS能谱仪定性分析腐蚀产物的化学成分。

1.3.3 腐蚀产物成分分析

利用旋转阳极 X 射线衍射仪分析试样腐蚀产物的相结构, 衍射条件设置为: Cu 靶的 $K\alpha_1$ 为辐射源, 管压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim100^{\circ}$, 步宽 0.02° , 扫描速率 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.3.4 电化学测试

将切取的小试片背面焊接铜导线并使用环氧树脂胶密封。电化学测试溶液依据典型海洋大气环境条件及多种金属材料海洋大气腐蚀分析结果配制而成, 主要成分为 0.1% NaCl、0.05% Na_2SO_4 和 0.05% CaCl_2 的混合溶液, 模拟溶液所用 NaCl、 Na_2SO_4 和 CaCl_2 均为分析纯。

电化学测试采用三电极系统, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 利用 PARSTAT MC 多通道电化学设备进行测试。极化曲线的测试采用动电位扫描的方法, 扫描速率为 1 mV/s , 对极化曲线的数据用 Tafel 公式进行拟合。交流阻抗测试参数为: 加载交流扰动电压 10 mV , 正弦波频率范围 $100\text{ kHz}\sim10\text{ mHz}$ 。对交流阻抗数据用 ZView 软件进行参数拟合, 所有测试均在实验室常态下进行。

2 结果与讨论

2.1 加速腐蚀行为

2.1.1 腐蚀动力学

2A12 样品在加速腐蚀环境中暴露不同时间的腐蚀失重和腐蚀速率数据如表 2 所示, 随腐蚀暴露时间的变化曲线如图 2 所示。通过比较图 2a 和图 2b 可以看出, 2A12 铝合金的加速腐蚀暴露过程大致可以分为 3 个阶段。在第 1 阶段 ($5\sim10\text{ d}$), 腐蚀失重趋势虽然逐渐增加, 但腐蚀速率却出现短暂的降低, 这表明腐蚀初期表层致密氧化膜的形成有效阻碍了腐蚀性离子渗入到基体表面, 使得腐蚀速率出现明显降低。在第 2 阶段 ($10\sim60\text{ d}$), 腐蚀速率及失重趋势逐渐增加, 表明腐蚀初期形成的氧化膜在不断沉积的

Cl^- 及酸性电解液作用下迅速发生破坏, 电化学反应阻力减小而引发局部点蚀。随着表面点蚀部位逐渐增多和交叉连接, 造成锈蚀层不断剥落及腐蚀程度不断加重。至第 3 阶段 ($60\sim80\text{ d}$), 腐蚀失重数值继续增加, 但腐蚀速率开始减缓, 这可能与腐蚀后期形成的较为稳定和电导率较低的腐蚀产物有关, 且腐蚀产物随着暴露时间的延长而逐渐增厚, 对基体形成比较好的保护作用, 阻碍了侵蚀性离子向基体扩散, 从而降低了腐蚀速率。铝合金样品的腐蚀速率后续很可能随暴露时间的延长而继续下降, 逐渐达到腐蚀过程平衡的稳定阶段。

表 2 2A12 样品加速腐蚀环境暴露不同时间的腐蚀数据
Tab.2 Corrosion data of 2A12 specimen after different exposure time in accelerated corrosion environment

Parameters	5 d	10 d	20 d	40 d	60 d	80 d
Weight loss/ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	8.28	15.32	33.3	85.74	138.7	166.56
Corrosion rate/ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	1.656	1.532	1.665	2.143 5	2.311 7	2.082

根据 2A12 铝合金腐蚀失重变化趋势, 利用式 (1) 对腐蚀失重趋势进行分段拟合, 拟合曲线和形状参数分别如图 2c 和表 3 所示, 符合幂函数变化关系。可以看出, 铝合金样品暴露过程的 n 值略大于 1, 说明腐蚀环境条件对铝合金腐蚀有明显的加速作用, 并且铝合金在户外环境中表现出的钝化抗腐蚀作用出现较大削弱, 仅在暴露初期对基体形成一定的保护作用, 可能与铝合金对氯离子较高的敏感性 & 盐雾 pH 值有关 (铝合金在 pH 为 $4.5\sim8.5$ 时表面会形成钝化膜)。随着暴露时间的延长, 表面腐蚀产物层逐渐增厚, 在腐蚀后期对基体形成的保护作用逐渐显现, 样品腐蚀很可能达到相对稳定和缓慢的阶段, 腐蚀失重幂指数 n 将会出现明显下降。

2.1.2 腐蚀形貌

图 3 是 2A12 样品加速腐蚀暴露不同时间后的腐蚀产物形貌和 EDS 图谱, 每个周期的中间图左侧

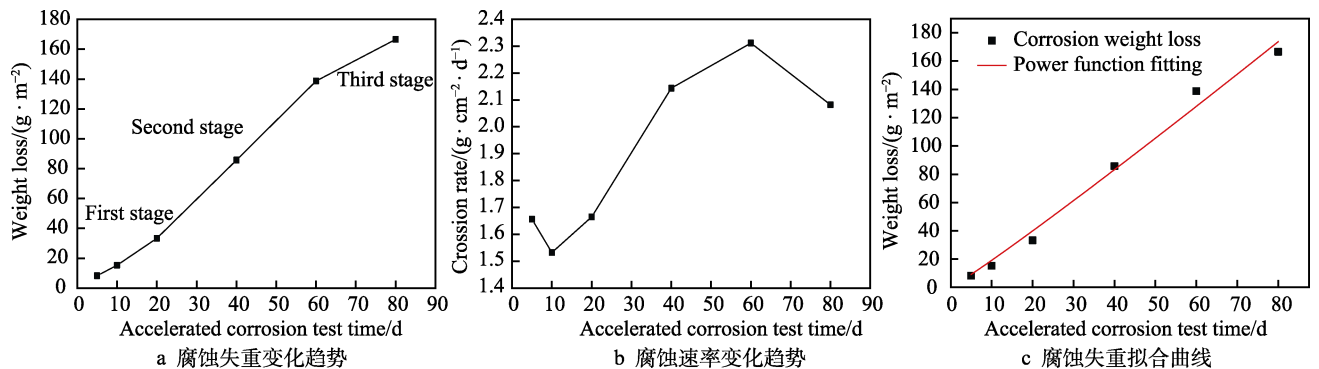


图 2 2A12 样品加速腐蚀环境暴露的腐蚀动力学分析

Fig.2 Corrosion kinetics analysis of 2A12 specimen after accelerated corrosion environment exposure: a) weight loss variation trend; b) corrosion rate variation trend; c) segmentation fitting curves of weight loss

表 3 2A12 铝合金加速腐蚀环境暴露的腐蚀失重拟合结果
Tab.3 Fitting results of 2A12 specimen weight loss after accelerated corrosion environment exposure

Exposure period	Fitting method	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
5-80 d	Power function	1.662	1.061	0.987

图的局部放大显示。通过观察比较可以看出,在暴露初期(5~10 d),样品表面逐渐失去金属光泽并夹杂分布白色片状腐蚀产物,腐蚀产物随着时间的延长而逐渐增多,几乎覆盖整个表面区域;至暴露中期(20~40 d),样品表面颜色稍微变暗,胞状腐蚀产物逐渐集中、致密并突出表面,使得表面变得凹凸不平,粗糙度增加;至暴露后期(60~80 d),样品表层腐蚀产物附着力较差,局部出现剥落,这可能与腐蚀产物脱水产生的拉应力有关,并露出底部比较平整的腐蚀痕迹层。腐蚀产物 EDS 图谱主要包括 Al、O 元素峰,表明腐蚀产物主要由 Al 的氧化物和氢氧化物组成,同时含有 Mg、Na、Cl、Ca 等元素,这些主要来自于试验过程中喷淋盐溶液的沉积,部分周期(如 60 d)Ca 离子可能与铝氧化物生成稳定的腐蚀产物,表现为 Ca 元素含量比其他周期相对较高。

2.1.3 腐蚀产物成分

图 4 是 2A12 样品加速腐蚀暴露期间形成腐蚀产物成分的 XRD 分析结果。从图中可以看出,各个周期的腐蚀产物成分基本相同,均主要由基体金属 Al 及腐蚀产物 Al₂O₃ 组成,成分可能包括 AlOOH、Al(OH)₃ 等中间相^[24],这与暴露过程中腐蚀产物的化学反应及演变过程密切相关。随着暴露时间的延长(5~40 d),Al 峰强度逐渐减弱,同时 Al₂O₃ 峰强度逐渐增强,这与样品表面腐蚀产物覆盖面积不断扩大及增厚的过程一致。至暴露后期(60~80 d),Al 峰强度逐渐增强,同时 Al₂O₃ 峰强度逐渐减弱,这是由表层疏松的腐蚀产物逐渐脱落及基体表面露出所致。因此,由腐蚀产物成分及含量变化过程推断出的 2A12 铝合金腐蚀行为及演变过程,与基于腐蚀产物宏微观形貌变化趋势的分析结果一致,可以结合其电化学及化学反应过程,对 2A12 铝合金的腐蚀机理和规律进行解释。

2.2 加速腐蚀机理

2.2.1 腐蚀机理分析

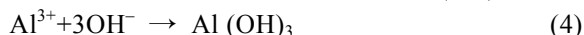
本次加速腐蚀试验对海洋大气环境的干湿交替过程进行了模拟,这样氧很容易到达电解液的阴极区,并发生吸氧反应生成 OH⁻,阴极反应过程为:



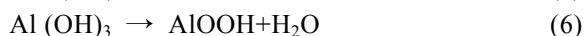
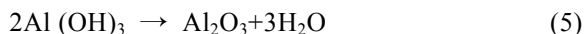
阳极区的 Al 首先在活性位置发生溶解反应,不断形成 Al³⁺进入到溶液中并释放电子,电子迁移到阴极区,在腐蚀电解质作用下,阴极区发生吸氧反应生成 OH⁻,其阳极反应过程为:



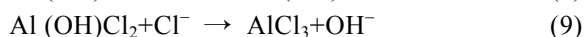
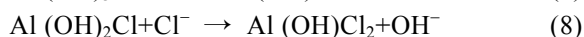
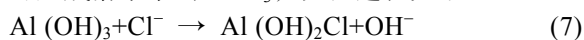
阴极形成的 OH⁻与 Al³⁺结合生成 Al(OH)₃:



随着腐蚀反应的进一步进行,一方面 Al(OH)₃ 会脱水形成更加稳定的难溶物 Al₂O₃ 或形成 AlOOH。



另一方面,盐粒子 NaCl 具有很强的吸湿性,Cl⁻溶解在薄液膜中增加了溶液的导电性,加剧腐蚀;同时,Cl⁻是吸附力和侵蚀性很强的活性离子,Cl⁻和 O₂ 竞争吸附或由薄液膜中首先在铝合金表面的活性位发生吸附,则 Cl⁻会进一步与 Al(OH)₃ 发生一系列反应,可生成溶于水的 AlCl₃,反应过程如下:



由于 AlCl₃ 具有可溶性,铝合金生成的最终腐蚀产物成分主要为 Al₂O₃、AlOOH 等铝氧化物。

2.2.2 电化学机理

2.2.2.1 极化曲线

图 5a 为经过不同暴露时间的 2A12 样品在海洋大气模拟溶液中的极化曲线。对极化曲线进行 Tafel 曲线拟合,结果如表 4 所示,其中 *E*_{corr} 为腐蚀电位, *J*_{corr} 为腐蚀电流密度, *b*_a 为阳极 Tafel 斜率, *b*_c 为阴极 Tafel 斜率。*E*_{corr} 和 *J*_{corr} 随暴露时间的变化趋势如图 5b 所示。从图中可以看出,随着暴露时间的延长,样品腐蚀电流密度整体呈现先波动增加后减小的变化趋势,表明样品耐蚀性先波动下降后增加,这与样品腐蚀速率总体变化趋势基本一致,见图 2b。腐蚀电位整体呈现稳定并缓慢减小的变化趋势,表明在加速腐蚀暴露环境下,样品表面的稳定性整体比较平稳并逐步下降。

在暴露前期(5~20 d),样品腐蚀电流密度先增大后减小,腐蚀电位逐渐减小,样品表面的耐蚀性先下降后增加,表明腐蚀产物从极不稳定过渡到对腐蚀过程形成一定的抑制作用;至暴露中期(20~60 d),样品腐蚀电流密度再次逐步增大及腐蚀电位基本稳定,样品耐蚀性再度下降,主要是由于样品表面腐蚀产物层局部在 Cl⁻持续作用下变得疏松和开裂^[24-25],腐蚀介质穿过锈层直达基体表面,锈层保护作用明显减弱;至暴露后期(60~80 d),样品腐蚀电流密度及腐蚀电位再次减小,可能与腐蚀产物层逐渐增厚和致密化有关,阻碍了腐蚀介质的进一步渗透和基体金属的阳极溶解反应。

2.2.2.2 阻抗谱

图 6 为经过不同暴露时间后的 2A12 样品在海洋大气模拟溶液中的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) Nyquist 曲线。从图中可以看出,未经腐蚀(0 d)样品和暴露 5 d 样品在高频区表现为 1 个容抗弧,且 5 d 容抗弧半径比 0 d 样

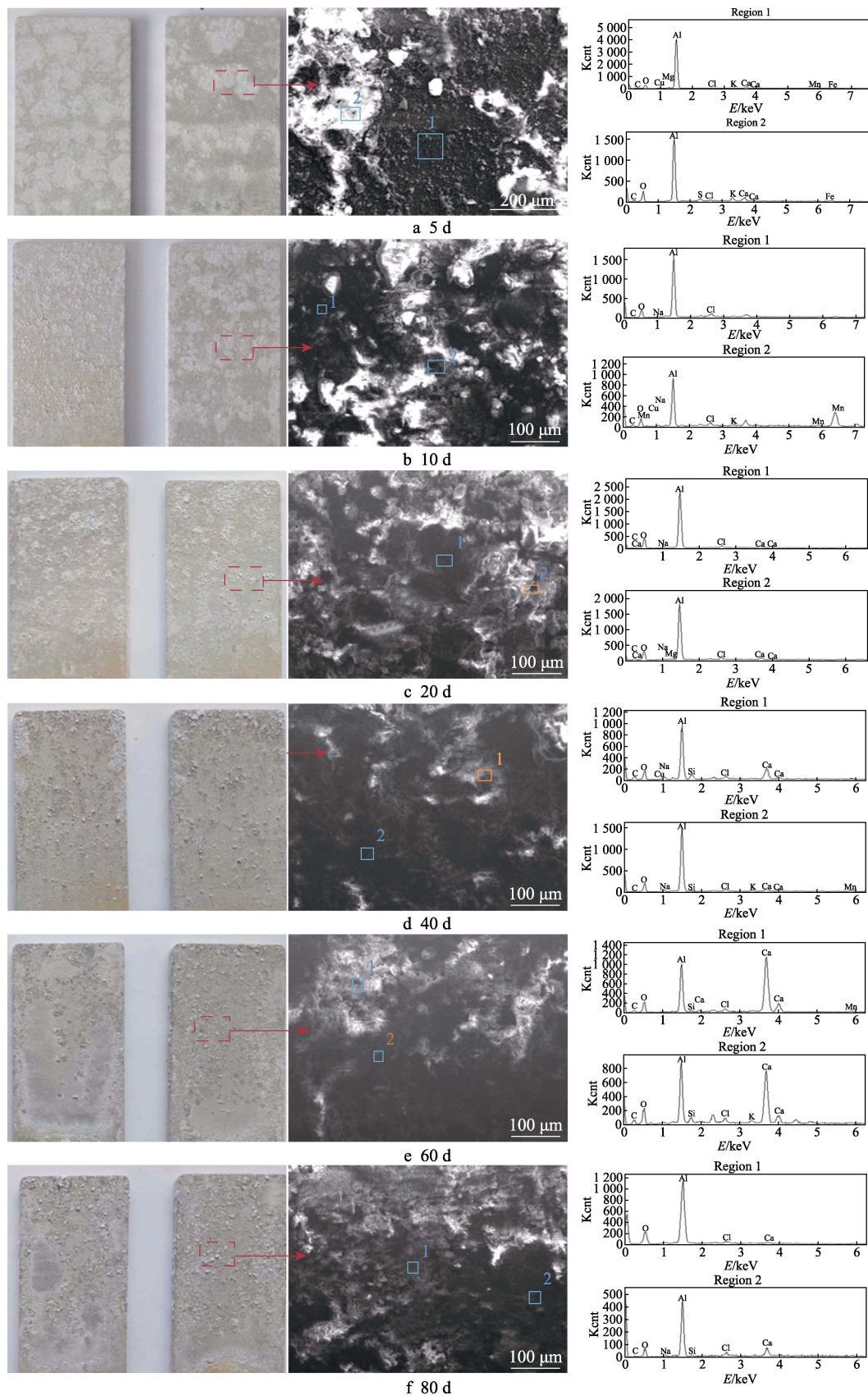


图 3 2A12 样品加速腐蚀暴露不同时间后的腐蚀产物形貌及 EDS 图谱
Fig.3 Corrosion products morphology and EDS spectrum of 2A12 specimen after different exposure time in accelerated corrosion environment

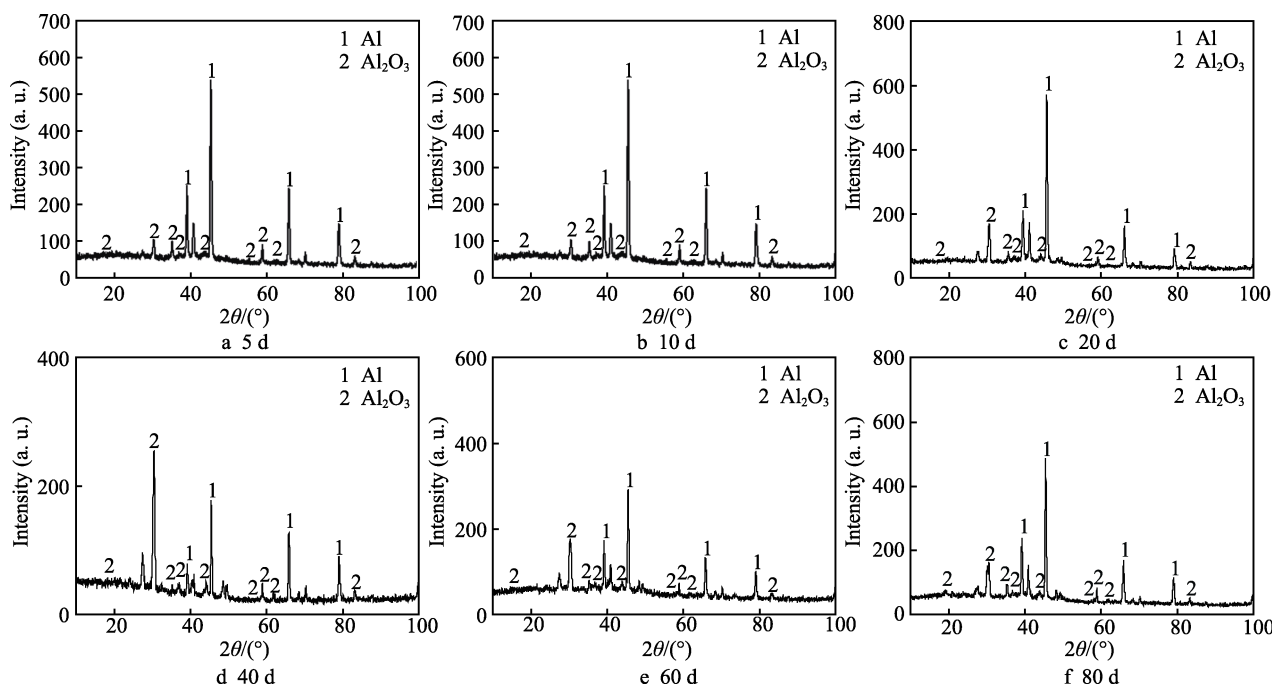


图4 2A12 样品加速腐蚀暴露不同时间后腐蚀产物 XRD 结果

Fig.4 Corrosion products XRD results of 2A12 specimen after different exposure time in accelerated corrosion environment

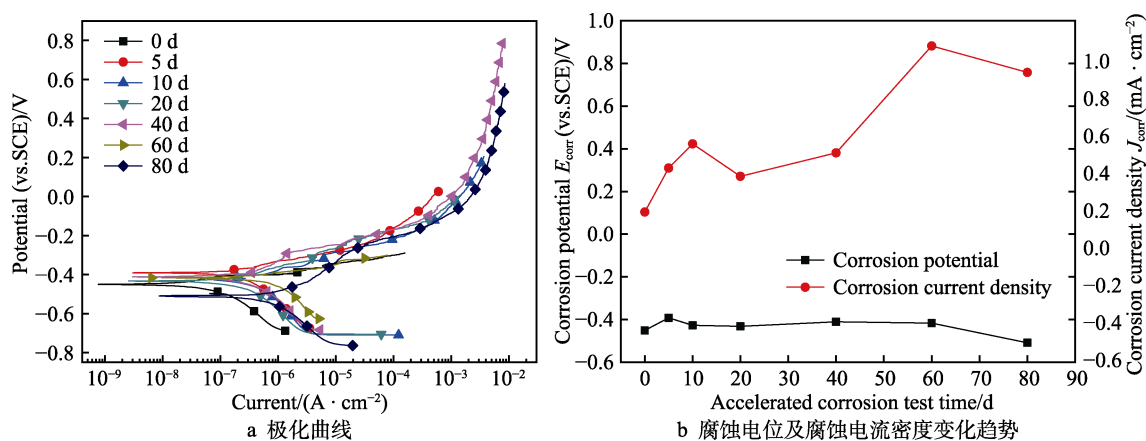
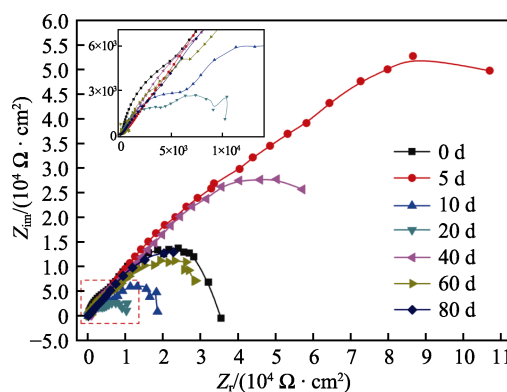


图5 2A12 样品加速腐蚀暴露不同时间后的极化曲线分析

Fig.5 Polarization curves analysis of 2A12 specimen after different exposure time in accelerated corrosion environment: a) polarization curves; b) variation trend of corrosion current density and corrosion potential

表4 极化曲线拟合结果
Tab.4 Fitting results of polarization curves

Exposure time/d	E_{corr} (vs. SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
0	-0.451	0.104	224.4	57.7
5	-0.392	0.310	304.3	75.1
10	-0.427	0.423	292	80.8
20	-0.432	0.271	260.5	93.9
40	-0.411	0.381	307.2	101.3
60	-0.417	0.882	303.0	63.0
80	-0.509	0.758	253.2	131.6

图6 2A12 样品加速腐蚀暴露不同时间后的电化学阻抗谱
Fig.6 EIS of 2A12 specimen after different exposure time in accelerated corrosion environment

品显著增大, 5d 样品表现出较高的耐蚀性, 说明腐蚀初期表面钝化膜可以对基体形成一定的保护作用; 暴露至 10~20 d, 样品容抗弧半径随暴露周期相继大幅减小 (小于 0 d 样品), 表明形成的腐蚀产物层发生开裂并出现局部脱落, 样品的耐蚀性能出现下降; 暴露至 40 d, 样品容抗弧半径再次大幅增加, 表明腐蚀产物层逐渐增厚并变得致密; 暴露至 60~80 d, 样品容抗弧半径再次减小并逐渐趋于稳定, 说明样品在腐蚀产物不断重复“脱落—形成—增厚”的过程中逐步达到腐蚀稳定、平衡的状态。

采用图 7 所示的等效电路对图 6 的 EIS 曲线进行拟合, 其中 R_s 表示溶液电阻, CPE_1 表示腐蚀产物膜的电容 (n 表示电容响应), R_f 表示腐蚀产物电阻, CPE_2 表示双电层电容, R_t 表示电荷转移电阻。当 EIS 频率 ω 趋于 0 时, 可以得到极化电阻 $R_p=R_f+R_t$ 。2A12 样品 EIS 拟合结果如表 5 所示, 从中可以看出, 随着暴露时间的延长, 腐蚀产物膜电阻 R_f 呈现增大—减

小—增大—减小的变化趋势, 表明样品抗腐蚀能力先增加后下降再增加再下降, 这与样品表面“钝化膜形成—腐蚀产物脱落—腐蚀产物层增厚—腐蚀产物层局部开裂”的变化过程密切相关。极化电阻 R_p 整体呈现先减小后增大的变化趋势, 表明样品的耐蚀性先减小后增加, 说明表面腐蚀产物整体从疏松到逐渐变厚和致密, 这些均与表面腐蚀产物层演化过程反映的样品耐蚀性变化趋势基本一致。

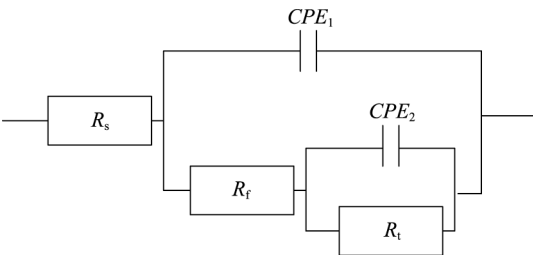


图 7 拟合 EIS 数据的等效电路图
Fig.7 Equivalent circuit models of fitting EIS data

表 5 等效电路中各参数的拟合结果
Tab.5 Fitting results of parameters in equivalent circuit models

Exposure time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n})$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	83.56	4.739×10^{-5}	177.3	7.559×10^{-6}	5.56×10^4
5	35.41	1.279×10^{-6}	521.9	9.485×10^{-6}	2.52×10^5
10	115.3	1.927×10^{-5}	0.67	1.669×10^{-4}	1.16×10^4
20	94.1	4.345×10^{-5}	649.0	5.071×10^{-4}	5.33×10^3
40	201.8	4.882×10^{-5}	1.91×10^5	3.72×10^{-6}	1.92×10^5
60	309.1	3.383×10^{-5}	1.56×10^4	9.594×10^{-5}	3.56×10^4
80	72.98	1.173×10^{-5}	80.23	1.058×10^{-4}	1.19×10^5

3 结论

1) 建立了高强铝合金模拟海洋大气环境腐蚀的室内加速腐蚀试验研究方法, 结果表明, 循环盐雾环境对高强铝合金腐蚀的加速效果显著, 能够从腐蚀动力学、腐蚀产物形貌及成分、电化学机理等方面, 比较全面地表征铝合金的加速腐蚀行为与机理, 为进一步研究加速腐蚀试验的模拟性和相关性提供条件。

2) 高强铝合金腐蚀失重动力学符合幂函数规律, 腐蚀速率呈现先降低后增加再下降的变化趋势。腐蚀产物从均匀分布到逐渐变得集中和突出表面, 成分以 Al_2O_3 为主。极化曲线拟合的腐蚀电流密度呈现先波动增加后减小的变化趋势, 腐蚀电位则整体稳定并缓慢减小。电化学阻抗谱均在高频区表现为 1 个容抗弧, 且容抗弧半径、腐蚀产物膜电阻和极化电阻随暴露时间均呈现波动的变化趋势, 反映了样品表面腐蚀产物及其耐蚀性的变化情况。

参考文献:

[1] 穆志韬, 李旭东, 刘治国. 飞机结构材料环境腐蚀与疲

劳分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
MU Zhi-tao, LI Xu-dong, LIU Zhi-guo. Environmental Corrosion and Fatigue Analysis of Aircraft Structural Material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.
[2] 李晓刚, 董超芳, 肖葵. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, XIAO Kui. Corrosion/ Aging Behavior and Mechanism of Typical Materials in Marine Atmosphere of Xisha[M]. Beijing: Science Press, 2014.
[3] 胡建军, 陈跃良, 卞贵学, 等. 飞机结构加速腐蚀与自然腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(11): 900-904.
HU Jian-jun, CHEN Yue-liang, BIAN Gui-xue, et al. Corrosion of Aircraft Structure Material in Accelerated Simulating Environment and Service Environment[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(11): 900-904.
[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. A Review of Atmospheric Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2004, 16(3): 155-161.
[5] 安百刚, 张学元, 韩恩厚, 等. 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(S2): 11-15.
AN Bai-gang, ZHANG Xue-yuan, HAN En-hou, et al. Research Situation of Atmospheric Corrosion of Alum-

- inum and Aluminum Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 11-15.
- [6] 李涛, 董超芳, 李晓刚, 等. 环境因素对铝合金大气腐蚀的影响及其动态变化规律研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(4): 215-219.
- LI Tao, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Influence of Environmental Factors on Atmospheric Corrosion of Aluminum Alloys and Its Dynamic Time Dependence[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(4): 215-219.
- [7] 王振尧, 马腾, 韩薇, 等. LC4 铝合金在模拟污染大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 321-326.
- WANG Zhen-yao, MA Teng, HAN Wei, et al. Corrosion Behavior of Al Alloy LC4 in Simulated Polluted Atmospheric Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(6): 321-326.
- [8] NATESAN M, VENKATACHARI G, PALANISWAMY N. Kinetics of Atmospheric Corrosion of Mild Steel, Zinc, Galvanized Iron and Aluminium at 10 Exposure Stations in India[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3584-3608.
- [9] GRAEDEL T E. Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Atmosphere[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 204C-212C.
- [10] ELOLA A S, OTERO T F, PORRO A. Evolution of the Pitting of Aluminum Exposed to the Atmosphere[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854-863.
- [11] SUN Shuang-qing, ZHENG Qi-fei, LI De-fu, et al. Long-Term Atmospheric Corrosion Behaviour of Aluminium Alloys 2024 and 7075 in Urban, Coastal and Industrial Environments[J]. Corrosion Science, 2009, 51(4): 719-727.
- [12] 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, 19(2): 346-352.
- DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, et al. Electrochemical Performance of Initial Corrosion of 7A04 Aluminium Alloy in Marine Atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 346-352.
- [13] 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, 31(7): 878-883.
- DONG Chao-fang, SHENG Hai, AN Ying-hui, et al. Local Electrochemical Behavior of 2A12 Aluminium Alloy in the Initial Stage of Atmospheric Corrosion under Cl⁻ Conditions[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(7): 878-883.
- [14] 蔡健平, 刘明, 罗振华, 等. 航空铝合金大气腐蚀加速试验研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 262-266.
- CAI Jian-ping, LIU Ming, LUO Zhen-hua, et al. Study on Accelerated Tests for Aluminum Alloy Atmospheric Corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 262-266.
- [15] 赵朋飞, 张生鹏, 翟疆, 等. 航天导弹装备自然环境试验方法探讨[J]. 装备环境工程, 2017, 14(11): 37-43.
- ZHAO Peng-fei, ZHANG Sheng-peng, ZHAI Jiang, et al. Testing Methods for Space Missile Materiel in Natural-Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(11): 37-43.
- [16] 蔡健平, 汤智慧, 张晓云, 等. CET-2000 综合环境试验机及其应用前景[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 411-412.
- CAI Jian-ping, TANG Zhi-hui, ZHANG Xiao-yun, et al. CET-2000 Comprehensive Environmental Tester and Its Application[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 411-412.
- [17] 蔡健平, 刘明, 罗振华, 等. 铝合金大气腐蚀综合加速试验方法的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 405-408.
- CAI Jian-ping, LIU Ming, LUO Zhen-hua, et al. Comprehensive Accelerated Tests for Simulation of Atmospheric Corrosion of Aluminum Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(6): 405-408.
- [18] 陈鸿川, 于国才, 王振尧. 常用材料大气暴露与室内加速试验相关性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991, 3(3): 34-37, 24.
- CHEN Hong-chuan, YU Guo-cai, WANG Zhen-yao. Study on the Correlation between Atmospheric Exposure of Common Materials and Indoor Accelerated Test[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1991, 3(3): 34-37, 24.
- [19] 赵朋飞, 苏晓庆, 吴俊升. 典型岛礁大气环境室内加速腐蚀试验谱研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(12): 14-21.
- ZHAO Peng-fei, SU Xiao-qing, WU Jun-sheng. Accelerated Corrosion Test Spectrum of Typical Reef Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(12): 14-21.
- [20] GB/T 16545—2015, 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].
- GB/T 16545—2015, Corrosion of Metals and Alloys—Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens[S].
- [21] LEGAULT R A, PREBAN A G. Kinetics of the Atmospheric Corrosion of Low-Alloy Steels in an Industrial Environment[J]. Corrosion, 1975, 31(4): 117-122.
- [22] FRANKENTHAL R P, MILNER P C, SICONOLFI D J. Long-Term Atmospheric Oxidation of High Purity Iron[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1019-1021.
- [23] MISAWA T, KYUNO T, SUËTAKA W, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels[J]. Corrosion Science, 1971, 11(1): 35-48.
- [24] 刑士波. 严酷海洋大气环境中铝合金加速腐蚀试验方法研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2013: 11.
- XING Shi-bo. Study on Accelerated Corrosion Test Methods of Aluminium Alloy in Severe Marine Atmosphere Environment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2013: 11.
- [25] 李晓刚, 肖葵, 程学群, 等. 海洋大气环境腐蚀寿命[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- LI Xiao-gang, XIAO Kui, CHENG Xue-qun, et al. Corrosion Life of Marine Environment[M]. Beijing: Science Press, 2016.