

铝合金在模拟海岛环境中腐蚀产物的 红外光谱研究

刘巾军

(总装南京军代局, 南京 210024)

摘要: **目的** 研究弹药金属元件中铝合金材料在高湿、高盐雾环境中的腐蚀规律。**方法** 在模拟海岛环境的高湿、高盐雾条件下研究铝合金的腐蚀过程,利用红外光谱法(IR)对腐蚀产物进行表征,并对其腐蚀机理作出初步探讨。**结果** 铝合金暴露在潮湿的空气中,在其表面易于吸附一层薄的液层,液层中发生电化学反应,在铝合金表面生成一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$,同时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 慢慢脱水后就形成了更为稳定的 Al_2O_3 。**结论** 当铝合金表面沉积有盐粒时,由于 Cl^- 的强侵蚀性和 NaCl 的潮解作用,在铝合金试样表面形成了无数的微电池,最终导致 Al_2O_3 保护膜的破裂,腐蚀介质就会与基体接触,使得腐蚀不断地发展延伸,加快了基体的腐蚀。

关键词: 铝合金; 腐蚀; 海岛环境; 红外光谱

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.04.024

中图分类号: TJ04; TG172 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)04-0124-05

IR Analysis of Corrosion Products on Aluminum Alloy in Simulate Island Environments

LIU Jin-jun

(Nanjing Military Representative Bureau of PLA, Nanjing 210024, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion behavior of aluminum alloy of ammunition metal materials in the environment with high temperature and high salt fog condition. **Methods** The corrosion process of aluminum alloy was investigated on the simulate island environment with high temperature and high salt fog condition. The corrosion products were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and a preliminary discussion of the corrosion mechanism was made. **Results** Aluminum alloy exposed to damp air may easily adsorb a thin layer of liquid, and the electrochemical reaction occurs in the liquid layer. $\text{Al}(\text{OH})_3$ was generated on the surface of aluminum alloy, then a more stable Al_2O_3 was formed after slow dehydration of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Conclusion** When the aluminum alloy surface was deposited with salt, numerous microbatteries will form due to the strong erosion of Cl^- and the deliquescence of NaCl , which eventually led to the rupture of Al_2O_3 protective membrane. Moreover, the corrosive medium then will be in contact with the substrate, which may progressively extension of corrosion and accelerate the corrosion of substrate.

KEY WORDS: aluminum alloy; corrosion; island environment; infrared spectroscopy

收稿日期: 2015-04-20; 修订日期: 2014-05-15

Received: 2015-04-20; Revised: 2014-05-15

作者简介: 刘巾军(1969—),女,江西吉水人,高级工程师,主要研究方向为装备质量与防护工程。

Biography: LIU Jin-jun(1969—),Female,from Jishui,Jiangxi,Senior engineer,Research focus: quality of equipment and protective engineering.

我国是一个濒临海洋的国家,海洋国土面积大约有300万 km^2 ,长约1.8万 km ,有5400多个大大小小的岛屿^[1-4]。在海岛高温、高湿、高盐的气候环境下,弹药金属元件很快发生腐蚀,导致弹药可靠性下降。据调查,在内地库房能存放20多年的弹药,在海岛部队平均只能存放1~2年,甚至有些不到1年就出现严重的锈蚀或变质^[5-12],对弹药金属材料在海岛环境下的腐蚀规律进行研究具有重要的军事意义。

国内对金属材料腐蚀失效机理研究已经比较成熟,但利用红外光谱技术对金属腐蚀产物及其转化过程进行研究的报道不多^[13]。屈庆等^[14]用IR技术研究了表面沉积有NaCl的Zn试样在大气环境中的腐蚀,在干燥大气中的腐蚀产物是 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。之后将该试样暴露于含有 SO_2 气体的环境中,其腐蚀产物中出现了多种硫酸盐,并且硫酸盐的含量随着暴露时间的延长而增多。邹妍等^[15]利用傅里叶变换红外光谱技术手段对除去锈层的碳钢进行分析,长期浸泡后,在靠近碳钢的内锈层中发现了具有比较高的电化学活性的 $\beta\text{-FeOOH}$,并且其含量随着浸泡时间的延长而逐渐增加。文中利用红外光谱分析了铝合金材料在高湿、高盐环境中腐蚀产物,进而推测其在实验条件下的腐蚀过程,并提出了可能的腐蚀机理。

1 实验部分

1.1 试样制备

铝合金牌号为2014,其成分(以质量分数计)为:Si 0.6%~1.2%,Cu 3.9%~4.8%,Mg 0.40%~0.8%,Zn $\leq 0.30\%$,Mn 0.4%~1.0%,Ti $\leq 0.15\%$,Ni $\leq 0.10\%$,Fe 0.000%~0.700%,Al为余量。

把铝合金薄板剪成15 mm × 15 mm × 2 mm的小片,表面分别用600#,800#,1200#水砂纸逐级打磨,经丙酮脱脂、蒸馏水超声波清洗后,再用乙醇清洗,干燥。

1.2 腐蚀环境控制

实验室腐蚀加速试验装置如图1所示,将模拟环境的温度设置为25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度大于80%,分别考察水分、盐份对金属腐蚀的影响。由于对蒸馏水加热,蒸发速度增加,水蒸气的温度也会随之升高。当水蒸气在金属试样表面凝结为水膜时,考察水分对腐蚀的影响;另外使用镊子取一粒NaCl颗粒放在金属部件中心,考察盐粒对腐蚀的影响。

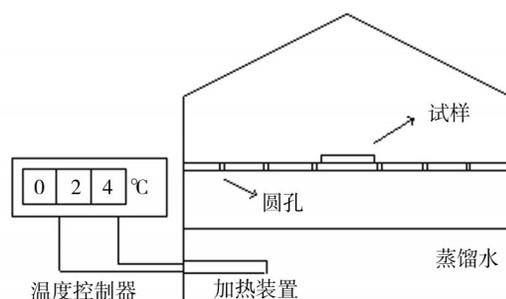


图1 实验室腐蚀加速试验装置

Fig.1 Lab equipment of the accelerated corrosion

1.3 腐蚀产物红外光谱

采用德国Bruker公司生产的VERTEX70型傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)测定样品的漫反射红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 海岛环境气候模拟

户外大气环境暴露试验是研究材料大气腐蚀性最常用的方法,优点是可以选择在材料真实的服役环境进行试验,数据可靠。这种方法最大的缺点:一是试验周期长,不能满足工艺生产和快速评价材料环境适应性能的需求;二是大气腐蚀的复杂性和多样性,由于腐蚀是诸多因子共同作用的结果,难以评估各个因素对腐蚀所起的作用。为研究各个影响因素对材料的腐蚀,需要在实验室进行可控条件下的模拟大气腐蚀暴露试验。相比户外大气暴露试验,具有的优点是:可研究加速腐蚀影响因素对材料腐蚀的影响及诸因素的协同效应,可对腐蚀机理进行研究,还可作为实验室内腐蚀加速试验方法,其数据重现性好。

海岛环境与大陆环境相比有温度高、湿度大、盐份浓和雨雾多等比较明显的特征。金属材料在湿大气环境中很容易发生腐蚀,并且沿海大气中的氯化物盐含量很高,含盐量可达200 mg/L,盐的沉降量高达40 g/m²,盐与水和潮湿的空气一起形成强电解质溶液,加速金属腐蚀。相对湿度以及沉积在材料表面的盐粒和盐雾的数量是导致金属材料腐蚀的主要因素,为此设计如图1所示的实验室腐蚀加速装置。试验装置由实验室小型盐雾箱改装,能够考察温度、水分、盐份对金属腐蚀的影响。

2.2 铝合金在潮湿环境中的腐蚀特征

将处理过的铝合金薄片置于模拟海岛环境装置中,观察为期2个月的腐蚀过程,发现在2个月中铝合金薄片的工作面没有发生明显的变化,如图2所示,但是其表面的金属光泽变暗。在其表面选择代表性区域做红外光谱测试,其谱图如图3所示。

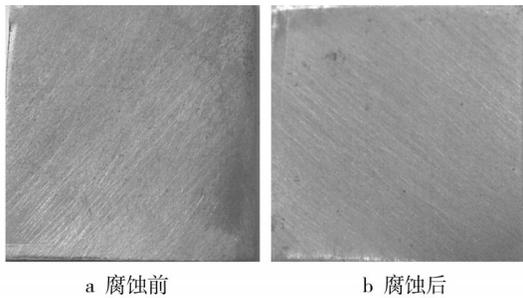


图2 铝合金原样和在模拟大气环境中暴露2个月的铝合金试样
Fig.2 Aluminum alloy samples and exposed aluminum alloy specimens with 2 months in the simulated atmospheric environment

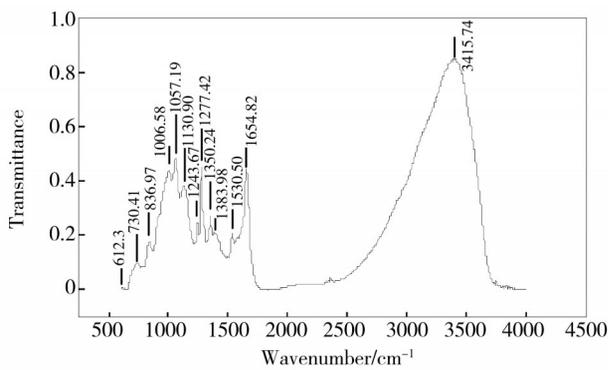


图3 暴露2个月的铝合金试样的红外光谱
Fig.3 Infrared spectra of aluminum alloy specimen exposed 2 months

由图3可见,铝合金试样经过暴露2个月后表面出现了较多的峰。其中 3404.19 cm^{-1} 为—OH的伸缩振动峰,在其表面有吸附水的存在; $1463.01, 1352.90\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属为 Al_2O_3 的特征峰; $1383.98, 1350.24, 730.41\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰说明在其表面还存在少量的 MgO, ZnO ; 612.30 cm^{-1} 处的峰说明还存在部分 Cu_2O 。

2.3 沉积盐粒铝合金表面腐蚀特征

为考察盐粒对铝合金的腐蚀,在处理过的铝合金表面放置一颗盐粒。随着盐粒的吸湿,腐蚀也开始发生,图4为不同时期的腐蚀照片。

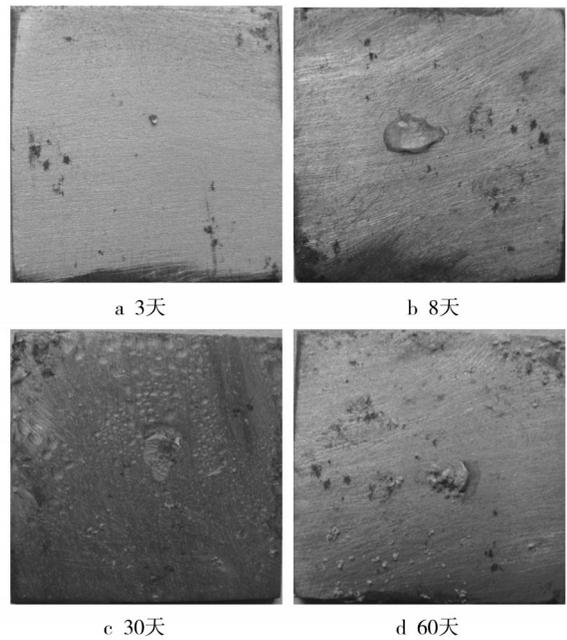


图4 表面沉积盐粒的铝合金不同时间的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of aluminum alloy with different time of salt deposited on the surface

由图4可以看出,随着铝合金表面沉积NaCl的吸湿,在铝合金的表面形成高浓度的NaCl溶液,铝合金的腐蚀速度加快。经过60天后,腐蚀区域的显微红外光谱,如图5所示。

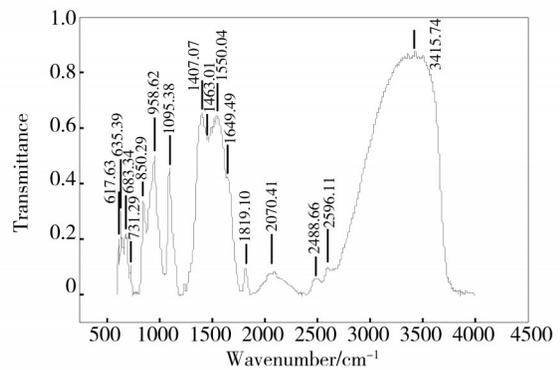


图5 表面沉积盐粒的铝合金暴露2个月后腐蚀产物的红外光谱
Fig.5 Infrared spectroscopy of corrosion products of aluminum alloy deposited salt exposure 2 months

沉积盐粒的腐蚀区域含量最多的成分为NaCl,此区域 Al_2O_3 保护膜已被腐蚀介质破坏,腐蚀深入到铝合金内部,腐蚀产物不仅仅是铝的化合物,可能还有铜的化合物等。 $1463.01, 1407.07, 1095.38, 958.62\text{ cm}^{-1}$ 处的峰与蓝铜矿的部分特征峰相符,即腐蚀产物中含有少量的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; $985.62, 850.29\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于氯铜矿的特征峰; $1463.01, 1407.07, 731.29,$

683.34 cm^{-1} 处的峰为 CuCl_2 的部分特征峰,说明腐蚀产物中含有 CuCl_2 ; 1649.49, 1463.01, 850.29, 731.29 cm^{-1} 处的峰归属为 AlCl_3 的特征峰,其中 CuCl_2 和 AlCl_3 的部分特征峰重合。

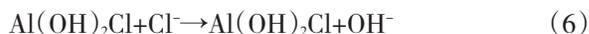
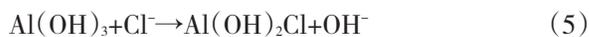
沉积盐粒的铝合金表面锈蚀2个月的产物主要有 AlCl_3 , 少量的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, CuCl_2 , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 。

2.4 腐蚀机理分析

铝合金暴露在湿大气中,在其表面易于吸附一层薄的液层,液层中发生电化学反应,在铝合金表面生成一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$,同时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 慢慢脱水后就形成了更为稳定的 Al_2O_3 ,其反应为:



由于在铝合金表面沉积有盐粒,且环境湿度大, Cl^{-} 具有很强的浸蚀性^[6], NaCl 吸湿,在铝合金试样的表面形成无数微电池,导致 Al_2O_3 保护膜的破裂,这样腐蚀介质就会与基体接触,使得腐蚀不断地发展延伸,加快了基体的腐蚀。由于腐蚀产物的增多,腐蚀的过程受到传质过程的控制,后期的腐蚀速度大为降低。 Cl^{-} 参与下的腐蚀机理为:



3 结论

1) 铝合金在高湿环境下其表面会吸附大量液态水,形成一层水膜,水膜同时作为电解质溶液和反应物,铝合金与空气中的氧发生电化学反应,最终被腐蚀。利用红外光谱研究了腐蚀产物,其主要成分为 Al_2O_3 ,除此之外,还存在少量的 MgO , ZnO 和 Cu_2O 。

2) 在铝合金表面放置一颗盐粒之后,铝合金在高湿、高盐雾环境下发生腐蚀,红外光谱分析其腐蚀产物主要有 AlCl_3 以及少量的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, CuCl_2 , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 。由于 Cl^{-} 的存在, Al_2O_3 保护膜被破坏,腐蚀深入到铝合金内部,腐蚀速度加快,并且腐蚀程度进一步加深。

参考文献:

[1] 殷克东,张天宇,张燕歌.我国海洋强国战略的现实与思考[J].海洋信息,2010(2):23—27.

YIN Ke-dong, ZHANG Tian-yu, ZHANG Yan-ge. Practice and Thinking in China's Strategy of Marine Power[J]. Marine Information, 2010(2): 23—27.

[2] 陈进国.关于海洋开发与海洋安全现实的思考[J].中国高新技术企业,2009(19):73—76.

CHEN Jin-guo. Thinking about the Ocean Exploitation and Marine Safety Reality[J]. Chinese Hi-tech Enterprises, 2009(19): 73—76.

[3] 亓成章.海洋——21世纪中国安全战略的重中之重[J].求知,2001(4):20—21.

QI Cheng-zhang. Marine—Priority Among Priorities of China Security Strategy in 21 Century[J]. Seek Knowledge, 2001(4): 20—21.

[4] 周甜甜.我国海洋教育政策分析[D].青岛:中国海洋大学,2013.

ZHOU Tian-tian. Analysis of China's Policy of the Marine Education[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[5] 李良春,王红卫,谭志强.影响海岛部队弹药储存可靠性的诱因[J].包装工程,2002,23(6):68—70.

LI Liang-chun, WANG Hong-wei, TAN Zhi-qiang. Effect on the Reliability of Stored Ammunition in Island[J]. Packaging Engineering, 2002, 23(6): 68—70.

[6] 李良春,刘仲权,谢关友.海岛部队弹药并行防腐蚀包装技术[J].腐蚀与防护,2009,30(8):584—585.

LI Liang-chun, LIU Zhong-quan, XIE Guan-you. Concurrent Anti-corrosion Packaging Technology of Island Army Ammunition[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(8): 584—585.

[7] 潘文庚,王晓鸣,陶敏.长贮弹药失效机理分析研究[J].弹箭与制导学报,2007,27(1):122—125.

PAN Wen-geng, WANG Xiao-wu, TAO Min. The Failure Mechanism Analysis of Long-stored Ammunition[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2007, 27(1): 122—125.

[8] 李文钊,陈晓楠,王波,等.模拟海岛环境中弹药元件锈蚀产物红外光谱分析[J].腐蚀与防护,2013,34:236—239.

LI Wen-zhao, CHEN Xiao-nan, WANG Bo, et al. IR Analysis of Corrosion Products on Ammunition Elements in Simulate Island Environments[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(3): 236—238.

[9] 梅玉顺,徐冬,许建照,等.弹药类物资仓储技术的探索和实践[J].舰船电子工程,2012(9):132—135.

MEI Yu-shun, XU Dong, XU Jian-zhao, et al. Exploration and Practice of Ammunition Materials Warehousing Technology[J]. Ship Electronic Engineering, 2012(9): 132—135.

[10] 张琳,王振尧,赵春英,等.碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2014,11(1):1—6.

ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, et al. Study on Corrosion Behavior of Carbon Steel and Weathering Steel in Salt Spray Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 1—6.

[11] 郝文魁,刘智勇,王显宗,等. 海洋平台用高强钢强度及其耐蚀性现状及发展趋势[J]. 装备环境工程, 2014, 11(2): 50—58.
HAO Wen-kui, LIU Zhi-yong, WANG Xian-zong, et al. Current Situation and Prospect of Studies on Strength and Corrosion Resistance of High Strength Steel for Ocean Platform[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(2): 50—58.

[12] 曹宏涛,李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及防护措施[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 105—108.
CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 105—108.

[13] 王彬,苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 64—68.
WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 64—68.

[14] 屈庆,严川伟,万晔,等. NaCl沉积对Zn的大气腐蚀产物影响的FTIR光谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 16—18.
QU Qing, YAN Chuan-wei, WAN Ye, et al. Analysis of Atmospheric Corrosion Products of NaCl-Deposited Zinc Surface by FT-IR Spectroscopy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(1): 16—18.

[15] 邹妍,王佳,郑莹莹. 锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2361—2368.
ZOU Yan, WANG Jia, ZHENG Ying-ying. Electrochemical Corrosion Behaviors of Rusted Carbon Steel[J]. Acta Phys Chim Sin, 2010, 26(9): 2361—2368.

[16] 徐秀清,魏丹,俞莹滢,等. Cl⁻浓度对含盐污水中10#碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 59—61.
XU Xiu-qing, WEI Dan, YU Ying-ying, et al. Influence of Cl⁻ Concentration on the Corrosion Behavior of 10# Carbon Steel in Saline Wastewater[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 59—61.

(上接第 104 页)

[13] SAEEDIKHANI M, JAVIDI M, YAZDANI A. Anodizing of 2024-T3 Aluminum Alloy in Sulfuric-Boric-Phosphoric Acids and Its Corrosion Behavior[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2551—2559.

[14] 张云霞. 基体表面粗糙度对化学镀镍层耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014, 34(6): 18—20.
ZHANG Yun-xia. Effects of Substrate Surface Roughness on Corrosion Resistance of Electroless Nickel Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(6): 18—20.

[15] 包信方. 基板粗糙度对镀锡板耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(2): 5—7.
BAO Xin-fang. Effects of Substrate Surface Roughness on Corrosion Resistance of Stannum Coating[J]. Materials Protection, 2014, 47(2): 5—7.

[16] 韩东锐,韩冰,隋景堂,等. 6061铝合金在高温流动海水中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 1—4.
HAN Dong-rui, HAN Bing, SUI Jing-tang, et al. Corrosion Behavior of 6061 Aluminum Alloy in High Temperature Flowing Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(3): 1—4.

[17] 陈庆,时黎霞,腾玉华. 介质的成分、浓度和温度对金属材料电化学腐蚀的影响[J]. 吉林化工学院学报, 2000, 17(1): 63—66.
CHEN Qing, SHI Li-xia, TENG Yu-hua. The Influences of Composition, Concentration and Temperature on the Electrochemical Corrosion of Metal Materials[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2000, 17(1): 63—66.

(上接第 99 页)

[10] ABBOTT R, KOLARIK A L. Strength Substantiation of the All-composite Airframe (a Materials Database Approach) [C]// Proceedings of the 33rd International SAMPE Symposium, 1989.

[11] ASHTON H R. Damage Tolerance and Durability Testing for F/A-18 E/F Composite Materials Structures[C]// AIAA Paper 96-1320, 1996.

[12] 沈真,张晓晶. 复合材料飞机结构强度设计与验证概论[M]. 上海:上海交通大学出版社, 2011.
SHEN Zhen, ZHANG Xiao-jing, et al. An Introduction to Design and Verification for Composite Aircraft Structures[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011.

[13] 赵渠森. 先进复合材料手册[M]. 北京:机械工业出版社, 2003.
ZHAO Qu-sen. Advanced Composite Materials Handbook[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2003.

[14] JAMES Giancaspro, WINSON Taam, RAYMOND Wong. Modified Joint Weibull approach to determine load enhancement factors[J]. International Journal of Fatigue, 2009, 3: 787—790.

[15] MIL-HDBK-17, 结构材料表征指南 第一卷: 聚合物基复合材料[S].
MIL-HDBK-17-3F, Composite Materials Handbook Volume 1: Polymer Matrix Composites[S].