

纯铝在SO₂气氛溶液中的腐蚀行为研究

周和荣¹, 揭敢新¹, 赵越¹, 李晓刚²

(1. 中国电器科学研究院有限公司, 广州 510300; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 采用扫描电镜(SEM/EDX)、失重法、交流阻抗谱和局部交流阻抗研究了纯铝1060在0.004 mol/L Na₂SO₄(pH=3.1)溶液中的腐蚀行为和规律。研究表明,纯铝1060在模拟溶液中连续浸泡720 h后,材料质量损失与浸泡时间的关系符合指数规律即 $C=A \cdot t^n$;腐蚀产物形貌为不规则的团状或块状,分析表明腐蚀产物为氢氧化铝和硫酸铝水合物;交流阻抗结果显示纯铝1060腐蚀速率随浸泡时间的延长逐渐降低;局部交流阻抗图谱显示材料表面局部阻抗随时间而变化,并形成点蚀。

关键词: SO₂污染; 失重法; 交流阻抗; 局部交流阻抗

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)02-0004-05

Corrosion Behaviors of Pure Aluminum in Simulated SO₂ Pollution Environment

ZHOU He-rong¹, JIE Gan-xin¹, ZHAO Yue¹, LI Xiao-gang²

(1. China National Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510300, China;

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

Abstract: The corrosion behavior and mechanism of 1060 aluminum in 0.004 mol/L Na₂SO₄ solution was investigated using SEM, mass loss, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) method. The results showed that mass loss accords with exponential rule as $C=A \cdot t^n$ after 720 h immersion. Surface observation showed that corrosion product is agglomerate and accidented; the corrosion product is made of alumina and aluminum sulfate hydrate. The EIS results revealed that the corrosion rate of 1060 aluminum gradually becomes low with increase of immersion time. LEIS results indicated that the local electrochemical impedance on the specimen surface changes with the immersion time and the pitting has occurred.

Key words: SO₂ environment; mass loss method; EIS; LEIS

铝及铝合金已经成为工业中使用量仅次于钢铁的领域。铝及铝合金在工业大气污染环境中的腐蚀行为一直是科学工作者研究的重点之一^[1-8],目前主要

收稿日期: 2012-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(50971048)

作者简介: 周和荣(1972—),男,重庆铜梁人,博士,高级工程师,主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护及粉末涂料研究。

采用微量SO₂气氛环境和大气暴露试验开展研究。

为了深入了解铝合金的微观腐蚀行为和机制,在前期气氛试验工作的基础上^[3,6,8],结合目前铝合金在工业污染大气环境下GB/T 9789—2008《金属和其他无机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验》,系统研究铝合金在模拟溶液中的腐蚀行为,探讨其腐蚀的微观机理,对铝合金在我国工业污染大气环境中的应用具有指导和借鉴意义。

1 试验方法

试验材料为1060铝,化学成分(质量分数,%)为Si 0.061, Fe 0.36, Cu 0.02, Mn 0.02, Mg 0.02, Zn 0.005, Al余量。试样皆除去包铝层。浸泡试验试样规格为50 mm × 20 mm × 2.5 mm,经打磨、清洗、冷风吹干后待用。电化学试样规格为10 mm × 10 mm,采用环氧树脂封样,经水磨砂纸打磨至2000#、抛光膏抛光、丙酮除油、清洗后吹干再使用。

试验溶液依据GB/T 9789—2008《金属和其他无机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验》方法制备,测试溶液pH值,采用0.004 mol/L Na₂SO₄溶液(pH=3.1,以下简称溶液)。将纯铝1060试样浸泡在介质中,试验温度为室温,试验周期为720 h,取样周期为2, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 360, 480, 720 h,平行试样4片,3片用于质量损失测量,1片用于观察腐蚀形貌和分析腐蚀产物。电化学阻抗采用PARSTAT 273A和锁相放大器5210测试,交流阻抗测试频率为10 mHz ~ 100 kHz,信号幅值为10 mV正弦波。试样表面局部交流阻抗采用LEIS370局部交流阻抗测试系统,溶液配置不变,试验温度为室温,测试时间分别为0, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 360 h。试样形貌采用扫描电镜(SEM)观察,EDX分析腐蚀产物元素。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌观察与腐蚀产物分析

纯铝1060在溶液中浸泡不同时间后的表面形貌如图1所示。纯铝1060在溶液中浸泡6 h后试样表面未出现明显变化(图1a), 24 h后试样表面出现

黑色斑点和浅灰白色沉积物(图1b), 浅灰色为试样表面局部溶解形成的痕迹; 96 h后试样表面出现大量点蚀形成的点蚀坑或腐蚀产物(图1c); 240 h后试样表面灰白色腐蚀产物增多, 体积增大(图1d); 480 h后试样表面出现圆团状灰白色腐蚀物和黑色点状腐蚀(图1e); 到720 h时圆团状灰白色腐蚀物的数量增多、体积增大(图1f)。通过对纯铝1060在溶液中连续浸泡720 h后试样表面腐蚀产物的能谱分析,发现腐蚀产物含有Al, S和O, 结合文献^[5-6, 9-10]分析, 铝合金在该溶液中形成的腐蚀产物为氢氧化铝和硫酸铝水合物。

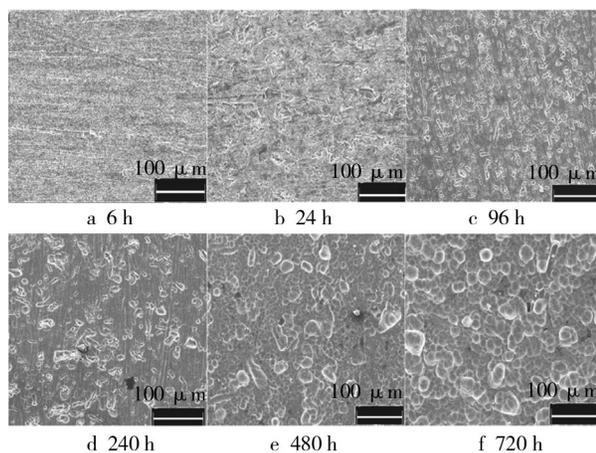


图1 铝1060在模拟溶液中的表面微观形貌变化

Fig. 1 Micrographs of 1060 aluminum in simulated solution

纯铝1060在溶液中腐蚀后除去表面腐蚀产物的显微形貌如图2所示。随试验时间的延长腐蚀点数量增多, 腐蚀坑体积逐渐增大, 到720 h时局部位置有明显的点蚀。

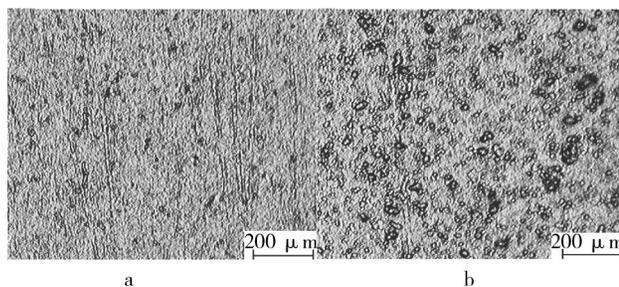


图2 纯铝1060表面腐蚀产物除去后的SEM形貌

Fig. 2 SEM image of 1060 aluminum surface after eliminating corrosion products

2.2 腐蚀动力学曲线

纯铝 1060 在溶液中连续浸泡后的质量损失与时间关系曲线如图 3 所示。对质量损失数据进行数据拟合,符合幂指数规律^[3,8] $C=A \cdot t^n$,其中 C 为单位面积腐蚀质量损失, t 为暴露时间, A, n 为常数。依据上述关系式拟合数据, $A=0.10, n=0.92$, 腐蚀质量损失与时间的关系接近线性, 说明该溶液促进了铝 1060 的腐蚀溶解。

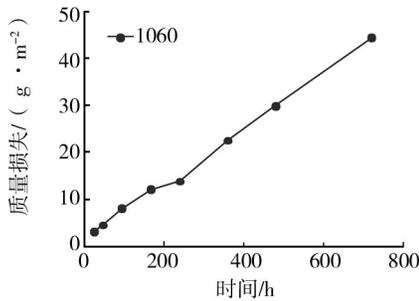


图3 纯铝 1060 在溶液中腐蚀质量损失曲线
Fig. 3 Mass loss of 1060 aluminum in solution

2.3 交流阻抗谱分析

纯铝 1060 在溶液中的交流阻抗谱如图 4a 所示。交流阻抗谱显示阻抗谱主要由高频区容抗弧和低频区感抗弧或容抗弧组成。在初始浸泡时(2 h), 交流阻抗谱在低频区为感抗弧, 主要是因为材料表面有一层氧化膜层; 随浸泡时间的延长, 氧化膜层逐渐腐蚀溶解, 感抗弧变为容抗弧, 可能是材料表面形成的腐蚀产物不溶于水, 形成的层状腐蚀产物沉积在铝合金表面, 阻碍了腐蚀进展。结合在溶液中的腐蚀形貌(图 1 和图 2), 提出了等效电路模型, 如图 4b 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, C_{PE1} 为外电层电容, R_1 为膜层和腐蚀产物层电阻, C_{PE2} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。依据等效电路, 拟合得到交流阻抗数据结果如图 5 所示。数据显示双电层电容在浸泡初期迅速减小, 然后基本趋于稳定; 双电层电阻在浸泡初期较小, 到 240 h 后基本保持稳定, 即腐蚀速率随浸泡时间延长迅速减小然后保持稳定, 说明浸泡初期纯铝 1060 在溶液中腐蚀速率较快, 随浸泡时间的延长, 腐蚀产物在试样表面沉积阻碍了腐蚀介质与纯铝 1060 的接触, 导致纯铝 1060 腐蚀速率降低。

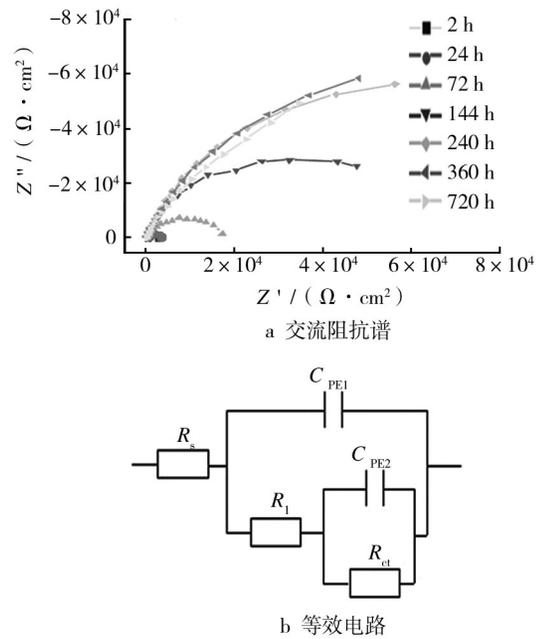


图4 纯铝 1060 在溶液中的交流阻抗图谱及等效电路模型
Fig. 4 EIS and equivalent circuit of 1060 aluminum in solution

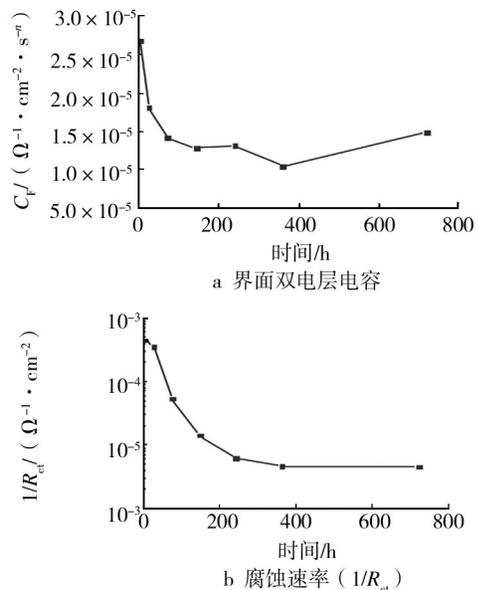


图5 纯铝 1060 的交流阻抗数据结果
Fig. 5 Simulation results of 1060 aluminum in solution

2.4 局部交流阻抗分析

纯铝 1060 在溶液中连续浸泡 360 h 表面局部交流阻抗谱如图 6 所示。随浸泡时间的延长(0~96 h), 表面局部阻抗总体呈增加趋势, 这是因为形成的

表面钝化膜和腐蚀产物增加了表面阻抗,表面局部阻抗的高低显示试样表面的活性位置,阻抗数值高说明试样表面活性低,阻抗数值低说明试样表面活性相对较高;浸泡168 h后试样表面阻抗数值总体呈下降趋势,浸泡240 h后出现成片低阻抗区域,可能的原因是此处活性溶解导致轻微点蚀;浸泡360 h后试样表面出现大面积的低阻抗区,从此处向外阻抗依次变大,说明此处发生了明显的点蚀。试样表面其余位置由于腐蚀产物覆盖,所以其腐蚀速率整体降低。

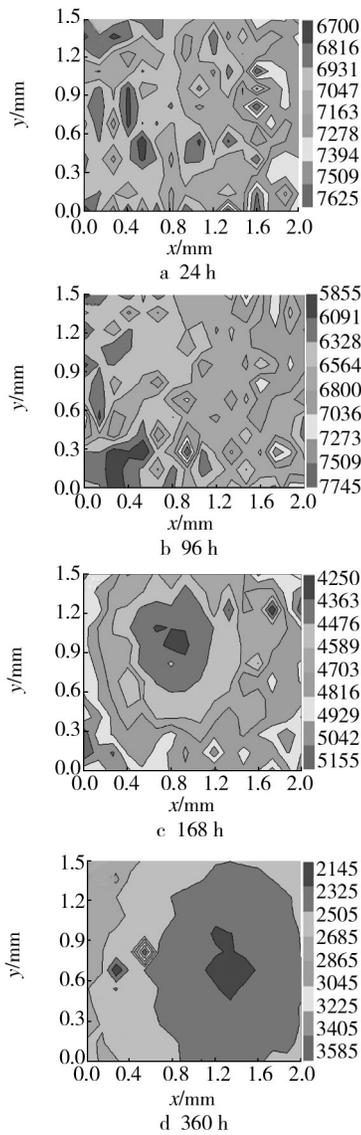


图6 纯铝1060在溶液中的局部交流阻抗谱
Fig. 6 LEIS images of 1060 aluminum in solution

纯铝1060在溶液中浸泡360 h后试样表面的

SEM形貌如图7所示。宏观形貌显示了试样表面黑色圆环状痕迹、腐蚀坑以及少量白色沉积物,表明纯铝1060试样表面发生了明显的点蚀,这与图6的局部交流阻抗谱测试的结果吻合;微观形貌显示试样表面沉积覆盖了腐蚀产物膜层,其形貌类似晶粒,块状物质中间有裂缝和孔隙,部分位置有团絮状物质富集在表面。由于腐蚀产物比较致密地沉积在试样表面,阻碍了腐蚀介质进入铝材,其材料腐蚀速率下降。

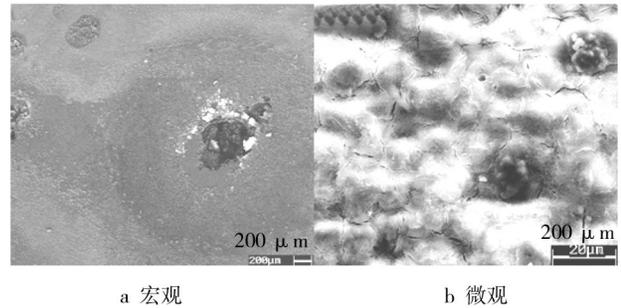


图7 局部交流阻抗测试试样在溶液中浸泡360 h后的形貌
Fig. 7 SEM images of LEIS specimen immersed in solution for 360 h

2.5 分析和讨论

纯铝1060主要元素成分为Al和少量的杂质元素Fe, Si, 组织为基体相(α -Al)和金属间化合物FeAl₃, FeAlSi相组成。纯铝在溶液中浸泡后, FeAl₃相和FeAlSi相与周围的铝由于腐蚀电位不同形成腐蚀电池, 导致铝合金腐蚀溶解形成点蚀; 氢离子参与腐蚀电池的阴极反应, 且与Al, Fe可能发生化学溶解反应。文献[11—14]认为, 当金属间化合物的电位低于铝基体时, 金属间化合物首先溶解导致材料发生腐蚀; 当金属间化合物的电位高于铝基体时, 金属间化合物周围的铝基体首先溶解, 金属间化合物颗粒因为周围铝基体溶解脱落形成腐蚀坑。Davoodi A等^[15]采用局部溶解理论解释了纯铝在NaCl介质中的腐蚀行为, 认为铝合金的腐蚀主要是金属间化合物与基体间接触的铝发生溶解造成材料的腐蚀, 金属间化合物主要为阴极相, 因此腐蚀溶解主要发生在金属间化合物周围的铝基体上。王振尧等^[16]研究了LY12合金在NaHSO₃溶液中的腐蚀行为, 其腐蚀动力学结果与文中试验结果接近, 腐蚀产物形貌相似。EL-Mahdy G A等^[17]研究了纯铝在模拟酸雨中的电化学腐蚀行

为,其电化学结果显示腐蚀速率随时间延长而降低。

3 结论

1) 纯铝 1060 在溶液中连续浸泡 720 h 后,质量损失与时间的关系符合指数规律即 $C=A \cdot t^n$; 腐蚀产物形貌为不规则的团状或块状,分析表明腐蚀产物为氢氧化铝和硫酸铝水合物。

2) 交流阻抗谱分析显示纯铝 1060 在溶液中浸泡初期腐蚀速率快,随浸泡时间的延长,腐蚀产物沉积在试样表面阻碍了腐蚀介质与纯铝 1060 的接触,导致纯铝 1060 溶解程度下降,腐蚀速率降低。

3) 纯铝 1060 在溶液中浸泡 360 h 的局部交流阻抗谱以及腐蚀形貌显示其发生了明显的点蚀,材料表面覆盖了一层厚度较薄的致密腐蚀产物,腐蚀溶解主要沿晶界发生。

参考文献:

- [1] NEUFELD A K, COLE I S, BOND A M, et al. The Initial Mechanism of Corrosion of Zinc by Sodium Chloride Particle Deposition[J]. Corrosion Science, 2002, 44 (6) : 555—564.
- [2] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural and Industrial Environments[J]. Corrosion Science, 1999, 41 (9) : 1687—1702.
- [3] 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及相关性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 13(3):631—634.
- [4] SVENSSON J E, JOHANSSON G. A Laboratory Study of the Initial Stages of the Atmospheric Corrosion of Zinc in the Presence of NaCl, Influence of SO₂ and NO₂[J]. Corrosion Science, 1993, 34(5):721—729.
- [5] OESCH S, FALLER M. Environmental Effects on Materials: The Effect of the Air Pollutants SO₂, NO₂ and O₃ on the Corrosion of Copper, Zinc and Aluminum. A Short Literature Survey and Results of Laboratory Exposures[J]. Corrosion Science, 1997, 39(9):1505—1524.
- [6] 韩薇, 王振尧, 于国才, 等. 铝在含 SO₂ 湿润/干燥环境中的腐蚀规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3):631—634.
- [7] 周和荣, 李晓刚, 董超芳, 等. 2A12 铝合金在模拟溶液中的周浸腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2007, 4(5):1—6.
- [8] 周和荣, 马坚, 陆启凯, 等. 铝合金在江津自然大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6):10—14.
- [9] GRAEDEL T E. Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Heat Atmosphere[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4):204—212.
- [10] ZHOU H R, LI X G, MA J, et al. Dependence of the Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 7075 on the Thin Electrolyte Layers[J]. Material Science and Engineering B, 2009, 162(1):1—8.
- [11] LIAO C M, OLIVE J M, GAO M. In Situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024[J]. Corrosion, 1998, 54(9):451—458.
- [12] HUNKELER F, BOEHUI H. Determination of Pit Growth Rates on Aluminum Using a Metal Foil Technique[J]. Corrosion, 1981, 37(11):645—655.
- [13] BUCHHEIT R G, GRANT R P, HLAVAA P F. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminium Alloy 2024-T3[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144 (8) : 2621—2628.
- [14] BUCHHEIT R G, MARTINEZ M A, MONTES L P. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-dish Collection Experiments[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147:119—128.
- [15] DAVOODI A, PANA J, LEYGRAF C. Probing of Local Dissolution of Al-alloys in Chloride Solutions by AFM and SECM[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(15):5499—5503.
- [16] 王振尧, 马腾, 韩薇. 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.
- [17] EI-MAHDY G A, NISHIKATA A, TSURU T. AC Impedance Study on Corrosion of 55% Al-Zn Alloy-coated Steel under Thin Electrolyte Layers[J]. Corrosion Science, 2000, 42(9):1509—1521.