

海洋大气湿度对 LY12 铝合金初期腐蚀的影响

韩德盛 李 荻

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要: 根据表面带 Cl^- 的 LY12 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀形貌、增重、最大点蚀深度以及腐蚀体系的自腐蚀电位、交流阻抗等变化,分析相对湿度对其初期腐蚀行为的影响。结果表明,表面含 $1 \text{ mg}/\text{dm}^2 \text{ Cl}^-$ 的 LY12 铝合金在大气环境的相对湿度 $< 70\%$ 时,几乎不发生腐蚀;在相对湿度 $> 70\%$ 时,发生明显点蚀;在相对湿度 $> 90\%$ 时,腐蚀较严重。腐蚀增重随相对湿度增大而增大,不同相对湿度条件下的腐蚀增重-时间曲线较好地符合 Boltzman 模型。相对湿度为 90% 左右,倾向于出现最深的蚀坑。LY12 铝合金腐蚀形貌的变化几乎不会引起其厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的电位改变。其厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的 Nyquist 图是实部收缩的单一容抗弧。

关键词: 模拟海洋大气腐蚀 LY12 铝合金 大气湿度 初期腐蚀

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)03-0134-03

1 引言

LY12 铝合金是一种高质量的结构材料,广泛应用于航空航天等重要装备。在海洋大气环境中,LY12 铝合金的点蚀比较普遍,点蚀的进一步发展还会引起晶间腐蚀和剥蚀。这些腐蚀严重影响了装备的服役寿命,湿度大和 Cl^- 的存在是导致金属材料易腐蚀的重要因素^[1,2]。本文在模拟海洋大气环境中考察表面带 Cl^- 的 LY12 铝合金在不同湿度条件下的初期腐蚀行为。根据腐蚀形貌、增重、最大点蚀深度、腐蚀体系的自腐蚀电位、交流阻抗响应等变化,分析了大气湿度对 LY12 初期腐蚀的影响。

2 实验方法

试验材料为 LY12CZ 铝合金。其化学成分 (mass%) 为 3.8% ~ 4.9% Cu, 1.2% ~ 1.8% Mg, 0.30% ~ 0.90% Mn, 0.50% Fe, 0.50% Si, 0.30% Zn, 0.10% Ni, 0.15% Ti, 0.50% (Fe + Ni), 其它杂质 0.10%, 余量为 Al^[3]。试样尺寸为 $36 \text{ mm} \times 24 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$ 。用水砂纸打磨试样表面至 $600^\#$, 清水冲洗后干燥。

Cl^- 的引入和定量标定试样浸入到 NaCl 溶液中使其表面沉积 Cl^- , 将含 Cl^- 的试样浸入到定体积的蒸馏水中并充分搅动, 试样上携带的绝大多数 Cl^- 会溶到水中。用 Cl^- 选择电极测定因 Cl^- 含量升

高而引起的电位变化, 计算出水中 Cl^- 含量, 即试样上 Cl^- 沉积量。本试验中, 试样表面引入的 Cl^- 含量约为 $1.02 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 。

试验在自制的模拟海洋大气试验箱中进行。试验箱密封, 试样以表面与铅直方向呈 30° 角放置其中。温度由外部烘箱控制, 内部放置定配比的甘油-乙醇溶液控制湿度, 并放置 DT-2 型干湿温度计监控温湿度。温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 湿度变化范围为相对湿度 $40\% \sim 100\%$, 控制精度为 $\pm 2\%$ 。

最大点蚀深度的测量。将腐蚀试样平均分成 9 小块, 测量每个小块上的最大点蚀深度。由于腐蚀点较多, 且有腐蚀产物遮挡, 直接用金相观察法测量蚀坑深度有难度, 因此将腐蚀深度的测量分两步。先磨去大部分腐蚀坑, 并测量磨去厚度, 然后用金相显微镜测量所有剩余蚀点的深度。最大腐蚀坑深 = 磨去厚度 + 剩余最大蚀坑深度。以 9 个数据的中间值作为试样平均最大点蚀深度。考虑到最大点蚀深度服从正态分布^[4], 估计出 1 cm^2 区域上的最大点蚀深度, 置信度 90% 。

用 OLYMPUS BX51RT 金相显微镜进行腐蚀形貌观察。腐蚀增重用 OHAUS AR2140 电子天平称量, 称量精度为 0.1 mg 。用上海辰华仪器公司生产的 CH1660a 型电化学工作站测量自腐蚀电位和交流阻抗。采用三电极体系, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 工作电极面积 1 mm^2 。腐蚀介质为 $3.5\% \text{ NaCl}$ 中性溶液 ($\text{pH} = 6.8 \sim 7.2$)。测量交流阻抗时以开路电位为初始电位, 频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 振幅为 5 mV 。

定稿日期: 2006-09-01

作者简介: 韩德盛, 男, 1972 年生, 工程师, 博士研究生, 主要从事材料腐蚀预测研究

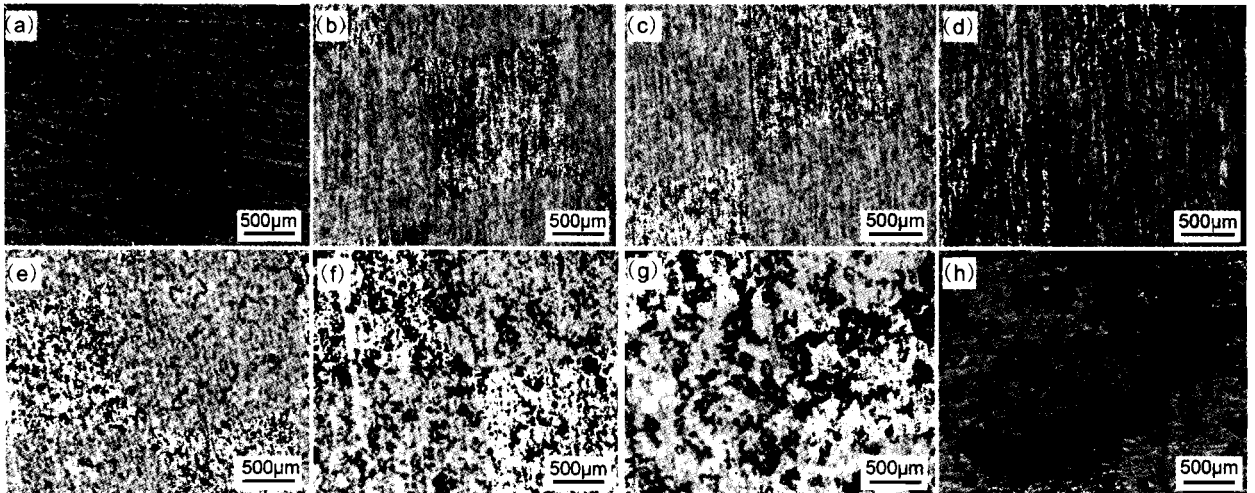


Fig. 1 LY12 corrosion morphology at different relative humidity (a) before test, (b) 40%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 70%, (f) 80%, (g) 90%, (h) 100%

3 结果与讨论

3.1 腐蚀形貌

相对湿度为 40%、50% 和 60% 时,在 31 d 内几乎观察不到腐蚀迹象(图 1b ~ 1d). 相对湿度为 70%、80%、90%、100%,3d 之内就观察到许多明显的腐蚀点. 但相对湿度为 70% 时,腐蚀发展缓慢,腐蚀点直到 31 d 仍然很小(图 1e). 相对湿度为 80%、90%、100%,腐蚀点明显随着腐蚀时间增加迅速变大、变密,并逐渐交错,相对湿度为 100% 时,腐蚀相对来说最为严重(图 1f ~ 1h).

3.2 腐蚀增重

在不同湿度条件下,LY12 初期腐蚀增重随时间的变化能较好地符合 Boltzman 模型,拟合曲线见图 2. 可见,在不同湿度条件下腐蚀增重随时间的变化关系可以分成 3 种情况:相对湿度为 40%、50% 和 60% 时,腐蚀增重不明显,几乎为零;相对湿度为 70% 和 80% 时,腐蚀发展缓慢,增重缓慢;相对湿度为 90% 和 100% 时,腐蚀发展迅速,增重迅速.

3.3 最大点蚀深度

图 3 是不同湿度条件下最大点蚀深度的对比. 可见,相对湿度为 40%、50%、60% 时,由于试样几乎没被腐蚀,点蚀深度为零. 相对湿度为 70%、80%、90% 和 100% 时,发生点蚀. 最初 7 d 点蚀深度增长相对较快. 在相对湿度 70% 时,15 d 后点蚀深度增长缓慢. 在相对湿度 100% 时,7 d ~ 15 d 后点蚀深度增长缓慢. 值得注意的是,虽然 7 d 时最大点蚀深度随湿度增大而增大,但 15 d 和 31 d 时,相对湿度为 90% 的蚀坑最深,相对湿度 100% 时次之. 在相

对湿度 100% 时,试样具有最严重的腐蚀形貌和最大的腐蚀增重,显然是形成较早、相对较厚的腐蚀产物层对蚀坑进一步向深处发展起到了一定的阻碍作用. 这也说明腐蚀重量变化和腐蚀深度在评价局部腐蚀时不会完全一致.

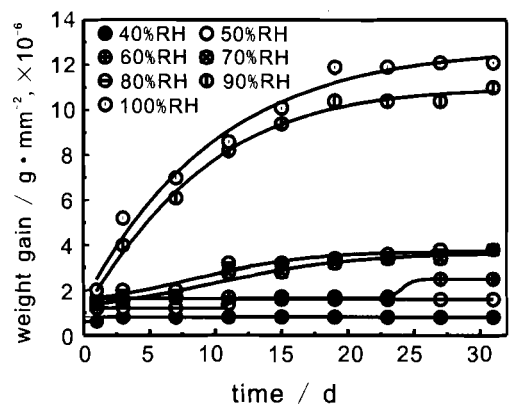


Fig. 2 Curves of weight gain-time at different relative humidity

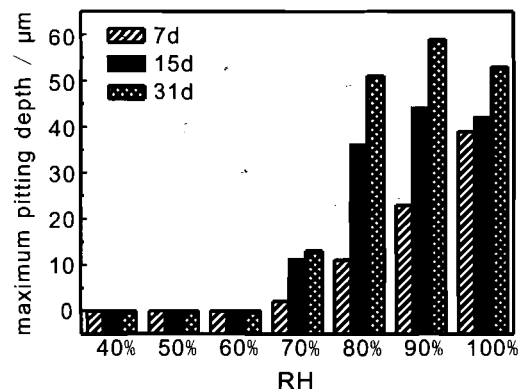


Fig. 3 Maximum pitting depth of LY12 corrosion samples at different relative humidity

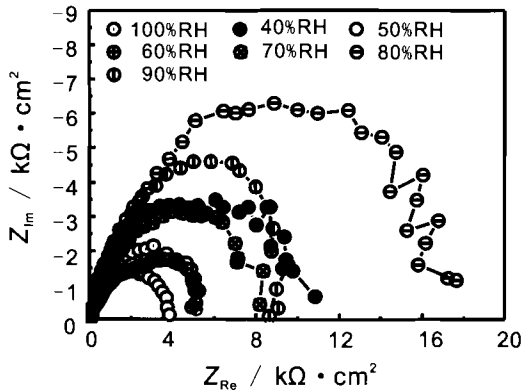


Fig. 4 Nyquist graph of LY12 corrosion samples at different relative humidity (corrosion 31 days)

3.4 自腐蚀电位和交流阻抗

未腐蚀体系的自腐蚀电位是 -0.630 V , 腐蚀体系的自腐蚀电位在 $-0.599\text{ V} \sim -0.626\text{ V}$ 之间波动. 尽管构成两体系的试样腐蚀形貌差别很大, 但自腐蚀电位仅有轻微的上升, 这说明 LY12 铝合金腐蚀形貌的变化几乎不会引起其厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的电位改变.

交流阻抗测试结果(图4)表明, LY12 铝合金厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的 Nyquist 图是实部收缩的单一容抗弧, 体现吸附型阻抗体系特征^[5].

4 结论

(1) 表面含 $1\text{ mg/dm}^2\text{ Cl}^-$ 的 LY12 铝合金, 在相对湿度 $<70\%$ 的大气环境里几乎不发生腐蚀. 相

对湿度 $>70\%$ 时, 发生明显点蚀, 相对湿度 $>90\%$ 时, 腐蚀严重. 腐蚀增重随湿度增大而增大. 不同湿度条件下的腐蚀增重-时间曲线较好地符合 Boltzman 模型. 相对湿度 90% 左右倾向于产生最深的蚀坑.

(2) 海洋大气中 LY12 铝合金腐蚀形貌的变化几乎不会引起其厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的电位改变. 其厚水膜高 Cl^- 自腐蚀体系的 Nyquist 图是实部收缩的单一容抗弧, 属于吸附型阻抗体系.

参考文献:

- [1] Xu Naixin, Zhao Lingyuan, Ding Cuihong, et al. Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals [J]. Corros. Sci., 2002, 44: 163-170
- [2] Morcillo M, Chico B, Mariaca L, et al. Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 91-104
- [3] GB3190-82: The chemical composition of aluminum and aluminum alloys machining manufactures [S]. (GB3190-82: 铝及铝合金加工产品的化学成分 [S].)
- [4] Wang Y Y, Han E H, Sun Z D, et al. Studies of corrosion behavior of LY12CZ aluminum alloy in EXCO solution [J]. Chin. J. Equip. Environ. Eng., 2005, 2 (1): 20-24 (王逾涯, 韩恩厚, 孙祚东等. LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀行为研究 [J]. 装备环境工程, 2005, 2 (1): 20-24)
- [5] Wu Yinshun. Research Technique for Corrosion of Metals Beijing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993 (吴荫顺. 金属腐蚀研究方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993)

INFLUENCE OF MARINE ATMOSPHERE HUMIDITY ON INITIAL CORROSION OF LY12

HAN Desheng, LI Di

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: Series of accelerated corrosion tests were conducted in simulated marine atmosphere to study initial corrosion of LY12 aluminum alloy (corresponds to USA 2024) at different humidity. The change of corrosion morphology, weight gain, maximum pitting depth and electrochemical parameters (corrosion potential, AC impedance) were inspected in corrosion course. Results showed that for Cl^- deposition about 1 mg/dm^2 and temperature 25°C , LY12 aluminum alloy did not erode under relative humidity 60% , can develop pitting corrosion in 31 days above relative humidity 70% , erodes seriously not only in weight gain, but also in pit depth above relative humidity 90% . In marine atmosphere, the relationship of LY12 weight gain-time at different humidity fitted model Boltzman. For pitting surface of LY12 at different humidity in marine atmosphere, Nyquist graph was single arc of capacitance resistance and the shape of arc was identical with retractile real part.

Key words: simulated marine atmosphere corrosion, LY12 aluminum alloy, atmosphere humidity, initial corrosion