

文章编号:1006-3471(2003)03-0299-09

厦门海域海水对铝镁合金腐蚀的 苛刻性及其电化学机理

林乐耘*, 赵月红

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 我国不同的海域的表层海水对铝合金显示出不同的腐蚀性,其中,以厦门海域海水对铝镁合金的腐蚀最为苛刻,而青岛海域海水则对铝镁合金的腐蚀性最为温和.原因即在厦门海域海水的特殊盐度以及由此产生的“电解质”效应.文中给出了典型铝镁合金在青岛,厦门,榆林各海域全浸,潮差,飞溅区暴露16a(年)的腐蚀数据和腐蚀形貌,进一步证实了“电解质”效应在海洋腐蚀过程中存在的普遍性.

关键词: 厦门海域;海水腐蚀性;铝镁合金;电解质效应

中图分类号: TG174

文献标识码: A

铝合金中的铝镁合金(5×××系铝合金)具有较高的强重比及优良的耐蚀性能^[1,2],已在海洋工程获得越来越广泛的应用.国外对铝合金实海暴露腐蚀数据积累始于40年代巴拿马运河区的暴露试验,但其中未包括铝镁合金(5×××系)^[3].到60年代末,美国海军试验室在佛罗里达的基米斯特(Key West)开展了19种铝合金静海水暴露的腐蚀试验,其中包括5052和5086等7种铝镁合金,均以多种热处理状态投放,取得了7种铝镁合金的平均腐蚀速率及局部腐蚀深度^[4].

上世纪60~70年代间,有关铝镁合金的实海暴露腐蚀数据大量发表,暴露时间分别为3a(年),5a,10a等等^[2~6].腐蚀数据大多支持5×××系铝合金具备优良的耐海水腐蚀性能,但对数据分散性所存在的差异问题却缺少研究.比如,腐蚀速率依不同海域和不同暴露时间相差悬殊,美国土木建筑工程试验室在怀乃米港(加利福尼亚)测得的5032和5083等5种铝镁合金暴露1a后,其最深蚀坑的平均深度可达1.25mm^[5],而在基韦斯特,5×××系铝合金于表层海水全浸暴露1a后,平均点蚀深度都小于0.075mm^[2].如此大的数据不一致,是否由于不同海域海水的不同腐蚀性造成?抑或包括了材料因素的影响,始终是个疑点.

为评估世界范围内海水的腐蚀性,美国ASTM委托LaQue腐蚀试验中心于上世纪90年代初开展了全球14个海水腐蚀站点的材料腐蚀试验,使用的3种材料中即包括一种铝镁合金

收稿日期:2003-01-08,修订日期:2003-03-17

* 通讯联系人, Tel: (86-10) 82241287, 82241290, E-mail: lly@mail.grinm.com.cn

国家自然科学基金(50071012)资助

(5058). 试验结果表明,在美国加利福尼亚的怀乃米港暴露的铝合金腐蚀最严重,其次是意大利的热内亚,美国的新泽西,日本的坂田港以及瑞典的两个试验站. 上述腐蚀情况最严重的,经 3 a 的局部腐蚀后,其蚀坑的最大深度可达 0.91 mm,次重的,局部腐蚀在 0.14~0.40 mm 之间,而其他试验站则大多在 0.10 mm 以内,表现为较轻微的腐蚀. 该工作的研究者认为,造成怀乃米港腐蚀环境严重恶劣的主要原因是海浪的作用,但对其他海域的腐蚀差异则并未给出任何解释^[7].

我国环境腐蚀研究重大项目海水分项于 80 年代初开始进行实海暴露试验,试样分别投放在青岛,舟山,厦门,榆林各海水腐蚀试验站,分别以 1,2,4,8,16 a 等不同时间段取回. 从所投放的防锈铝合金(即铝镁系和铝锰系,国际牌号依次为 5 × × × 和 3 × × ×)获得的长时期,多阶段的腐蚀数据看,除了反映出不同合金牌号性能的差异之外,对海域各暴露方式(全浸,潮差,飞溅)以及各平行试样实验数据之间,都存在很大差异. 其中,试样(铝镁系)在厦门海域遭受严重腐蚀. 本文首先揭示这一现象所反映出来的数据规律性,并以这一现象为线索,进一步考察不同海域对铝合金腐蚀苛刻性影响的内在根据.

1 试 验

1.1 试验方法

从实海挂样获得腐蚀数据并观察返回试样的腐蚀形貌. 实海挂样的试验方法依据国标(GB5776-86)进行,经对其中某些异常数据进行验证后,再作 SEM,TEM 和金相法等有关测试,详见文献^[9~11].

实海电化学测试是通过实海挂样的方法,用滤网过滤海生物幼子,在无海生物生长的条件下对金属试样进行长达 180 d 的测试. 具体测试方法见文献[8].

1.2 试样制备

材料取自东北轻合金加工厂,由北京有色金属研究总院加工成标准试样进行投放. 所用 LF₆M 合金的主要成分(wt. %)见文献[9]. 剪板时,试样长边垂直于板材轧制方向,铣边制成 200 mm × 100 mm,厚度为 5 mm. 加工好的试样经钻孔编号后进行碱洗处理. 程序为:汽油洗—金属洗涤剂洗—水洗—10%NaOH 洗 2~4 min—水洗—30% HNO₃ 洗 2 min—水洗—蒸馏水洗—无水乙醇脱水—热风干燥—包装. 投放之前,对试样尺寸进行精确测量. 长,宽精确到 0.02 mm,厚度精确到 0.01 mm,质量精确到 10 mg,同时检查并记录原始表面缺陷.

2 结果与讨论

2.1 我国不同海域全浸区对铝镁合金腐蚀的规律性

以 LF₆M 铝镁合金(带包铝和不带包铝)两种表面状态为例,全浸投放试样的腐蚀数据见图 1. 表 1 是相应的局部腐蚀数据. 显然,带包铝合金(图 1A)的腐蚀程度明显低于去包铝合金的(图 1B). 从总体上看,前者的包铝起到了保护作用. 又从表 1(A)可知,带包铝的 LF₆M 铝镁合金经过 8 a 之后,几乎仍未发生局部腐蚀. 另一明显的特征是 LF₆M 铝合金在厦门海域腐蚀较严重,这在图 1B 中去包铝合金的腐蚀速率变化反映最为显著. 局部腐蚀数据(表 1B)也反映出相同的规律:在厦门,去包铝 LF₆M 的点蚀深度明显随时间上升趋势,至 16 a 时,最大点蚀

深度已达 3.21 mm.而在青岛和榆林两站,则局部腐蚀相对较轻.但这两站的腐蚀数据存在着较大的分散性,出现个别暴露时间段或个别试样的局部腐蚀较为严重,这应归咎于材料本身的缺陷(如夹杂物,晶界析出物)以及缺陷在板材厚度方向上的分布(已另文讨论^[9,10]).由上可知,我国海域当以厦门海域海水对铝镁合金的腐蚀性最为苛刻.其它如 LF₃M,LF₁₁M,180YS,LF₂Y₂等也在厦门海域全浸区遭受比较严重的腐蚀.

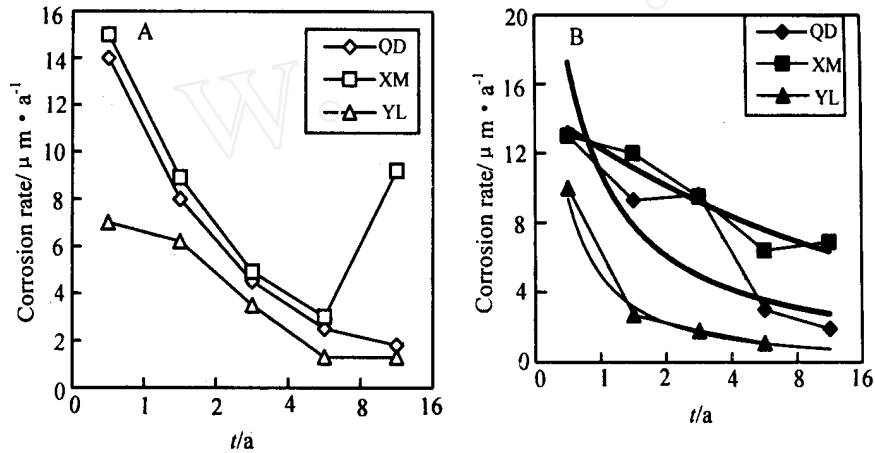


图 1 带包铝(A)和去包铝(B)LF₆M 铝镁合金在青岛(QD),厦门(XM)和榆林(YL)海域 3 站全浸暴露 1,2,4,8,16a 的平均腐蚀速率

Fig. 1 The average corrosion rate curves of LF₆M Al-Mg alloy with (A) and without (B) alclad full immersed to Qingdao (QD), Xiamen (XM), Yulin (YL) sea areas for 1, 2, 4, 8, 16 years, respectively

表 1 LF₆M 铝镁合金在青岛(QD),厦门(XM)和榆林(YL)全浸暴露的局部腐蚀数据

Tab. 1 The localized corrosion data of LF₆M Al-Mg alloy with (A) and without (B) alclad full-immersed in QD, XM, YL

t/a	Pitting depth/mm					
	QD		XM		YL	
	AP	MP	AP	MP	AP	MP
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
A 4	0.05	0.15	—	—	1.38	2.14
8	0.05	0.22	—	—	0.17	0.26
16	0.41	0.78	—	Perfor. in two speci.	Exfoli. Corr.	1.73
1	0.08	0.10	0.10	0.16	0.60	1.30
2	< 0.03	< 0.03	0.67	0.99	—	—
B 4	1.72	3.15	0.80	1.59	—	—
8	0.12	0.15	0.89	2.54	0.24	0.65
16	0.38	0.87	1.76	3.21	lost	lost

AP: average pitting depth; MP: maximum pitting depth

2.2 铝镁合金海水腐蚀的电化学行为

S. C. Dexter 发现了铝合金的“电解质效应”^[12],指出若仅以 3.5 % 的 NaCl 溶液代替海水进行铝合金腐蚀试验,常会带来较大的偏差.但如果用人工海水模拟天然海水,则能获得令人满意的结果.按 Dexter 试验,铝镁合金在 3.5 % NaCl 溶液中的腐蚀电位比在天然海水中的明显正移.这一“电解质效应”在铝镁合金实海暴露的电化学测试中亦有所表现.例如,将带包铝和去包铝的 LF₆M 试样分别在青岛,厦门,榆林三海域全浸暴露并监测其腐蚀电位,发现去包铝 LF₆M 铝镁合金(表 2 LF₆M(B))在厦门海域的腐蚀电位明显正移,并且三者之间存在很大差异.

由于用去包铝试样测得的是 LF₆M 铝镁合金的腐蚀电位,而用带包铝试样测得的是以包铝为主体的混合电位,若注意到厦门站(XM)去包铝的腐蚀电位反而处在带包铝的(表 2 LF₆M(A))之上,则显然前者的腐蚀电偶是以包铝的铝为牺牲阳极,而铝镁合金基体为被保护的阴极.这就是带包铝试样在厦门海域全浸 1,2,4,8a 基本上未受到局部腐蚀的原因(表 1(A)).以上表明,由于“电解质效应”使得不同海域海水对 LF₆M 铝镁合金的腐蚀性产生很大差别.表 3,表 4 分别列出青岛,厦门,榆林各海域海水的环境因素和厦门海域海水 3,4,5 月份的化学成分.

表 2 LF₆M 带包铝(A)和去包铝(B)的实海暴露腐蚀电位 180 d 平均值

Tab. 2 Average corrosion potential of LF₆M in natural seawater measured by 180 days

	Potential/ mV (vs. Ag/ AgCl)		
	QD	XM	YL
LF ₆ M(A)	- 830	- 870	- 873
LF ₆ M(B)	- 1020	- 855	- 957

表 3 青岛,厦门,榆林海域海水环境因素

Tab. 3 Main seawater environment factors of QD, XM, YL sea areas

Environment Facts.	Sea Area		
	QD	XM	YL
Ave. Temp. /	13.6	20.9	27.0
pH	8.16	8.13	8.30
Ave. Sal. / ‰	32.0	27.0	33 ~ 35.0
Dissol. Oxy. / ml L ⁻¹	5.57	5.30	4.3 ~ 5.0

表 4 厦门海域 1989 年 3~5 月海水环境因素变化情况

Tab. 4 The seawater enviroment factors of XM sea area in Mar. to May of 1989

Time Factors	March	April	May *
Temp. /	16.8	17.8	21.7
Salin. / %	28.4	20.47	25.54
Dissol. Oxy. / ml L ⁻¹	6.58	8.44	5.30
pH	8.15	8.13	8.13
CO ₂ / ml L ⁻¹	0.20	0.23	0.21
HCO ₃ ⁻ / mg L ⁻¹	100.9	71.1	90.2
CO ₃ ²⁻ / mg L ⁻¹	16.6	12.3	15.1
Mg ²⁺ / mg L ⁻¹	1054	759	948

从表 3 可知,厦门海域海水的盐分因被汇注流入的九龙江水稀释,故盐度较低.这是成为厦门海域环境因素的重要特征.逐月考察该海域海水盐度变化规律(表 4),则可发现,其盐度在 4~5 月份有较大的波动.特别是 4 月份的盐度下跌到 20 %左右.溶解氧含量上升,而碳酸氢根(HCO₃⁻)及 Mg²⁺离子浓度明显下降.对比正常海水中的碳酸氢根离子浓度(140 ×10⁻⁶)及镁离子浓度(1 272 ×10⁻⁶)^[12],其差别显著.正是由于 HCO₃⁻离子浓度的改变,从而引起上述 LF₆M 铝镁合金腐蚀行为及电化学行为的改变.这是“电解质效应”发生在实海中的根据,其表现是使铝镁合金的腐蚀电位发生移动,而纯铝的腐蚀电位不发生明显变化.该效应的结果是使带包铝的 LF₆M 铝镁合金在暴露过程中局部腐蚀敏感性增强,但受到包铝的阴极保护.实验已表明:当暴露的时间还不到 8 a 之时,几乎未发生局部腐蚀.但此后,包铝层逐渐消耗,致使暴露时间到 16 a 时,该铝镁合金也发生了严重的局部腐蚀,直到穿孔.

2.3 厦门潮差区海水对铝镁合金腐蚀的苛刻性

除了图 1B 和表 1B 所列之外,厦门海域海水对铝镁合金腐蚀的特殊性也反映在带包铝镁合金于潮差区受到的严重腐蚀.其中厦门站数据接近于全浸,是三站潮差区中最重的.表 5 列出带包铝 LF₆M 在青岛,厦门,榆林三站潮差区的局部腐蚀数据,这与表 1A 所列,即厦门全浸区带包铝 LF₆M 不发生局部腐蚀的情况形成了鲜明对照.

表 5 L_{F6}M 带包铝合金在青岛(QD)、厦门(XM)和榆林(YL)三站潮差区的局部腐蚀数据Tab. 5 The localized corrosion data of L_{F6}M with alclad in tide zone of QD, XM, YL network

Network	Pitting depth/ mm	Tide zone exposure/ a			
		1	2	4	8
QD	AP	—	—	—	—
	MP	—	—	—	—
XM	AP	0.22	0.41	2.01	1.22
	MP	0.34	0.75	3.91	2.35
YL	AP	—	—	—	0.06
	MP	—	—	—	0.22

* AP: average pitting depth, MP: maximum pitting depth

当以 5 种不同盐度的厦门天然海水(浓缩液)来模拟潮差区于退潮时试样水膜逐渐蒸发的盐度变化,并在同盐度的海水介质中分别测量高纯铝和 L_{F6}M 铝镁合金(去包铝)的腐蚀电位以及二者相衔接的电偶电流时^[13],得到如表 6 所示的结果.在盐度分别为 20.1‰、28.7‰和 38.8‰的天然海水中,高纯铝与 L_{F6}M(去包铝)形成电偶对的电偶电流均呈现以高纯铝为阳极的电流方向.当盐度增大到 48.2‰和 58.6‰时,因电偶对电位转变使电偶电流方向翻转,此时铝镁合金基体成为阳极,遭受腐蚀.由此可说明为什么严重的局部腐蚀会发生在潮差区.研究表明,局部腐蚀发生的重要条件之一是保持潮差区试样表面的水膜能够长时间覆盖,这个条件是通过试验设施的特征和海生物附着的环境来满足的.

表 6 高纯铝与 L_{F6}M(去包铝)电偶对电偶电流^[13]Tab. 6 Galvanic current of L_{F6}M (without alclad) with high pure aluminum

Salin. / ‰	20.1	28.7	38.3	48.2	58.6
Galv. Curr. lg/ μAcm^2	0.10	0.20	0.05	- 2.30 *	- 4.70

* The positive value of galvanic current indicates that the high pure aluminum is an anode while the negative one indicates that the h.p. a. is a cathode

综上,厦门海域的潮差区由于试样表面的海水膜随水蒸发,盐度增大,则暴露试样的包铝层与合金基体之间电位序将发生改变,导致带包铝 L_{F6}M 铝合金受到严重的腐蚀.此时,合金基体成为腐蚀的阳极,而包铝层成为阴极被保护下来.图 2 和图 3 分别是 L_{F6}M 带包铝合金在

厦门海域潮差区和在青岛海域飞溅区暴露 16 a 后包铝下基体的腐蚀形貌. 对照之下, 两者形态相似, 其中最大点深度达到 0.85 mm. 这是电解质效应在海洋环境下普遍发生的进一步证明.

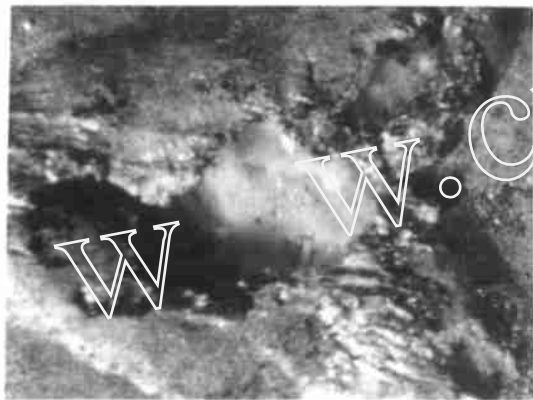


图2 厦门海域潮差区暴露带包铝 LF₆M 合金发生包铝下基体腐蚀实体显微形貌

Fig. 2 The localized corrosion of LF₆M alloy under the alclad occurred in tide zone of XM sea area

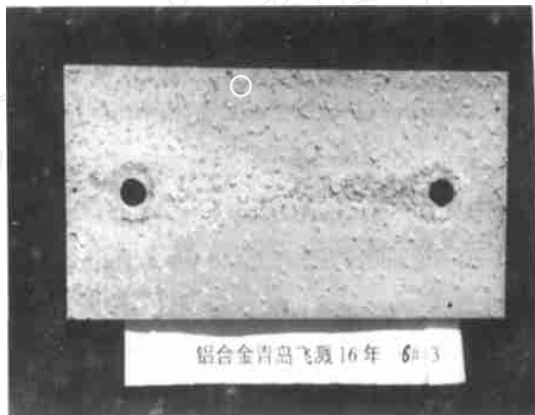


图3 青岛海域飞溅区暴露带包铝 LF₆M 合金发生包铝下的基体腐蚀实体形貌

Fig. 3 The localized corrosion of LF₆M alloy under the alclad occurred in splashing zone of QD sea area

3 结 论

1) 我国不同海域的海水对铝镁合金显示出不同的腐蚀性, 厦门海域海水对铝镁合金的腐蚀性最强, 其内在原因是海水自身的“电解质效应”, 它使铝镁合金的腐蚀电位上升, 局部腐蚀敏感性增强.

2) “电解质效应”使得带包铝的铝镁合金在全浸暴露中受到包铝的牺牲阳极阴极保护, 同时由于水膜盐度的不断改变, 在潮差区和飞溅区发生包铝层与合金基体二者的电位反转, 致使包铝对铝镁合金基体的阴极保护作用丧失, 甚至加速合金基体的局部腐蚀.

3) 厦门海水对铝镁合金的较强腐蚀性, 还表现在长时期的暴露上, 在全浸区暴露 8 a 后, 包铝层消耗殆尽, 铝镁合金基体就受到了严重的腐蚀, 显示出明显的实海暴露的时间效应.

感谢: 本工作的腐蚀数据来自国家环境腐蚀重大项目海水腐蚀部分的研究结果, 本文作者感谢刘大扬, 黄桂桥, 宋文桑, 魏开金, 林志坚, 李文军, 金威贤以及海水网站全体参试人员的共同努力和对本工作的大力支持.

Severe Corrosivity and Its Eletrochemical Mechanism of Seawater in Xiamen Sea Area to Al-Mg Alloys

L IN Le-yun^{*}, ZHAO Yue-hong

(Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract : The surface layer seawater of different sea areas in China exhibit different corrosivity to Al-Mg alloys according to the experiment results of 16 years exposure in seawater. The seawater in Xiamen sea area possesses severe corrosivity while seawater in Qingdao possesses the mildest corrosivity to Al-Mg alloys with better regularity of corrosion behavior. The present paper illustrates by experiment data that the strongest corrosivity of Xiamen seawater to Al-Mg alloys is owing to the low salinity of the seawater and the “electrolyte effect” come from it. The 16 year corrosion data and corrosion morphology of the typical Al-Mg alloys from full-immersion zone, tide zone and splashing zone exposure in various sea areas verified the universality of existence of the “electrolyte effect” in process of marine corrosion.

Key words : Xiamen sea area, Seawater corrosivity, Al-Mg alloy, Electrolyte effect

References :

- [1] Hatch J E. Aluminum Properties and Physical Metallurgy[M]. Ohio :ASM, Metals Park, 1984.
- [2] Schumacher M. Seawater Corrosion Handbook[M]. New Jersey :Park Ridge, U. S. A. , 1979.
- [3] Southwell C R, Alexander A L, Hummer Jr. C W. Corrosion of metals in tropical environments-aluminum and magnesium[J]. Materials Protection, 1965, Dec. :30.
- [4] Grover R E, Lennos T J, Peterson M H. Cathodic protection of 19 aluminum alloys exposed to sea water-corrosion behavior[J]. Materials Protection, 1969, Nov. :25.
- [5] Larsen-Basse J. Corrosion of aluminum alloys in ocean thermal energy conversion seawaters[J]. Materials Performance, 1984, July :16.
- [6] Godard H P, Booth F F. Corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. Congress International de la Corrosion Marine et des Salissures du Centre de Recherches et l'Etudes Oceaniques[D]. Paris:1 Quai Branly, 7, May 1965.
- [7] Kirk W W, Pikul S J. Seawater Corrosivity Around the World:Results from Three Years of Testing[S]. ASTM STP 1086, 1990, 2~36.
- [8] Liu Dayang, Wei Kaijin. Study on corrosion potential of metals in sea area of south sea in china[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(6) :330 (in Chinese).

- [9] Lin Leyun, Zhang Qihai, Yang Zhimin. Influence of precipitates and their distribution on seawater corrosion resistance of Al-Mg alloy[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 1997, 7(1): 116.
- [10] Lin Leyun, Liu Zengcai, Xu Jie. Study on the localized corrosion sensitivity of Al-Mg alloys exposed to natural sea water[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(4): 198 (in Chinese).
- [11] Yan Yumin, Lin Leyun, Wang Xiaohua. Study on the sea water corrosion regularity and the abnormal data handling of LF₆M Al-Mg alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 225 (in Chinese).
- [12] Rowland H T, Dexter S C. Effect of sea water carbon dioxide system on the corrosion of aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(9): 458.
- [13] Song Wensang, Lin Zhijian. Study on the corrosion behavior of LF₆M alloys with alclad exposed in tide zone of Xiamen Sea Area[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 229 (in Chinese).