

文章编号: 1006-3471(2003)01-0060-06

5083 铝合金在海水中的腐蚀电化学行为 及活性氯影响研究

王洪仁^{1*}, 吴建华¹, 王均涛¹, 王虹斌², 方志刚²

(1. 七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071; 2. 中国海洋开发研究中心, 北京 100073)

摘要: 采用动电位极化、循环极化和全浸腐蚀试验方法, 研究了 5083 铝合金在静止海水中的腐蚀电化学性能以及活性氯的影响。结果表明, 在本文设置的防污活性氯浓度范围($0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$)内, 活性氯对铝合金的阴极和阳极电化学极化以及腐蚀行为没有明显影响, 并可提高铝合金的耐点蚀能力, 海水的 pH 值对铝合金的腐蚀具有显著的影响。该研究为海水中 5083 铝合金的防腐防污提供了依据。

关键词: 5083 铝合金; 海水; 腐蚀电化学; 活性氯

中图分类号: O 646

文献标识码: A

接触海水的结构铝合金, 面临腐蚀性很强的海水介质直接腐蚀, 主要的腐蚀形式为局部腐蚀, 其耐蚀性完全取决于钝化膜的完好程度与破裂后的自修复能力。海水中的 Cl^- 对钝化膜的破坏作用尤其强烈, 造成了铝合金在海水中的钝态不稳定。此外, 海水中铝合金还会由于海生物的污损, 从而加速了铝合金局部腐蚀, 影响其正常使用。阴极保护是首选的、行之有效的金属防蚀手段。电解海水制氯可以通过电解海水产生氯气, 次氯酸等有毒物质抑制海生物的污损^[1]。

电解海水产生的用于防止海生物污损的活性氯, 通常是指具有氧化能力的各种氯的总和, 主要包括 Cl_2 , HClO , ClO^- 等形式, 它们和海水中的溶解氧一样, 都具有一定的氧化性。活性氯对铝合金的影响一方面是有利于维持合金的钝态, 增加活性氯的供给, 促进钝化膜的稳定性; 但另一方面又可能起着电化学腐蚀去极化剂的作用, 从而破坏金属表面的钝化膜并诱发孔蚀^[2,3], 产生严重的局部腐蚀, 这对于铝合金在海水中的腐蚀和电化学性能将产生不利的影响。

本文针对在海洋腐蚀和污损环境中普遍应用的 5083 铝合金, 研究其在静止海水中的腐蚀与电化学性能, 同时通过研究活性氯对铝合金腐蚀电化学性能影响, 明确了由电解海水产生的防污活性氯浓度($0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$)范围, 为 5083 铝合金在海水中的防腐防污提供依据。

收稿日期: 2002-08-12, 修订日期: 2002-09-23

通讯联系人 Tel: (86-532) 5843204; E-mail: hongrenw@163.com

国防型号科研课题(XK020401)资助

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及设备

试验用 5083 铝合金为轧制状态, 其化学成分如表 1 所列

电化学腐蚀实验使用的铝合金为面积 1 cm^2 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) 的片状试样, 引出导线后镶嵌固化在环氧树脂中, 表面用砂纸逐级研磨至 2000#。全浸腐蚀试验试样尺寸为 $70\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 表面抛光除油, 试验前后用电光天平称重, 试样用 ASTM G1-81 标准方法进行处理

表 1 5083 铝合金的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of alloy AA 5083

Elements	Mg	Mn	Si	Fe	Ti	Cu	Cr	Zn	Al
Content/wt%	4.0~4.9	0.4~1.0	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1~0.3	0.3	Rem.

试验介质采用常温青岛天然海水。电化学腐蚀试验采用 SOLA TRON 1287 电化学测试系统, Pt 片作为辅助电极, 饱和 KCl 甘汞电极作为参比电极

1.2 活性氯的制备

由于静止海水试验在较小的密闭体系中完成, 本文不采取电解法制备活性氯, 而是利用化学纯次氯酸钠配制含活性氯海水溶液, 即按预定的活性氯浓度称取对应量的次氯酸钠溶解于海水中配制成, 并采用 N,N-二乙基对苯二胺—硫酸亚铁铵滴定法测定浓度。活性氯在海水中会逐渐分解失效, 实验过程中, 需要定期调整由此而产生的浓度变化

1.3 试验方法

分别测定 5083 铝合金在含不同浓度活性氯的静止海水中的自然腐蚀电位, 阴极极化和阳极极化曲线, 扫速 0.5 mV/s 。其相应的阳极极化曲线采用循环极化(cyclic polarization)法, 并于阳极电流密度达到 1 mA/cm^2 时进行反扫, 以此研究铝合金的点蚀电位和点蚀保护电位^[4]。

铝是两性金属, 在酸性和碱性环境中均会遭受加速腐蚀。要解决铝合金的防腐防污问题, 需同时考虑阴极过保护可能导致合金表面的碱性化, 以及电解海水制氯时由于局部活性氯聚集而造成酸性环境。为此用 HCl 和 NaOH 调整海水的 pH 值分别为 2.0, 5.0, 7.5(天然海水), 10, 12, 通过对 5083 铝合金进行全浸腐蚀试验, 以期进一步探明不同 pH 条件下铝合金的腐蚀情况

依次对含有 10, 5, 1, 0.5 和 0 mg/L 活性氯的海水进行 5083 铝合金的腐蚀失重试验, 试验中根据活性氯在海水因分解而发生的浓度变化, 定期更换海水

2 试验结果与讨论

2.1 5083 铝合金自然腐蚀电位及活性氯的影响

5083 铝合金在海水中自然腐蚀电位及活性氯对其影响测定, 每种浓度均由 3 个平行试样

进行测试,连续监测自然腐蚀电位 1 h。图 1 示出 5083 铝合金自然腐蚀电位随海水中活性氯浓度的变化。图中所示的稳定自然腐蚀电位均取 3 个平行试样的测量平均值。

由图 1 可以看出,活性氯浓度对 5083 铝合金的自然腐蚀电位有明显的影响规律。除在 0.5 mg/L 的较低浓度下其自然腐蚀电位比天然海水中正移了 30 mV 外,其余浓度下均使 5083 铝合金的腐蚀电位负移,其中在 10 mg/L 以内的负移趋势比较明显。据图 1,在本文设置的防污活性氯浓度范围($< 0.5 \text{ mg/L}$)内,活性氯对 5083 铝合金所产生的影响主要是氧化性的活性氯有利于铝合金的钝化,致使相关腐蚀电位正移,但这对铝合金的腐蚀和阴极保护电位的影响不大。在海水中活性氯浓度较大时,活性氯的氧化性则表现为促进铝合金的腐蚀,使其腐蚀电位负移。

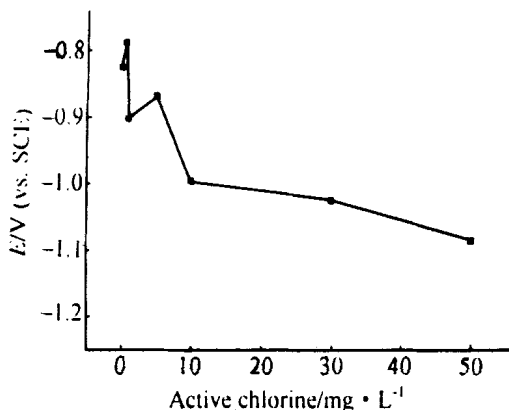


图 1 活性氯浓度对 5083 铝合金在海水中的自然腐蚀电位影响

Fig. 1 The effect of active chlorine concentration on the E_{corr} of alloy AA 5083 in seawater

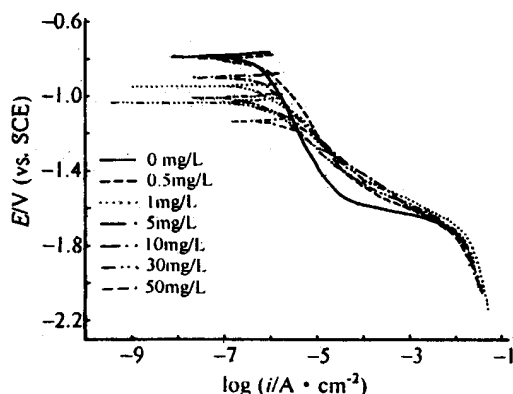


图 2 5083 铝合金在含不同活性氯浓度海水中的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of alloy AA 5083 in seawater with different active chlorine concentration

2.2 5083 铝合金阴极极化行为及活性氯影响

图 2 是 5083 铝合金在海水中于不同活性氯浓度下的阴极极化曲线,可以看出,各极化曲线的 Tafel 斜率绝对值(即极化率)随着活性氯浓度的增大而呈减小的趋势,但如浓度增至 10 mg/L 以上时则变化趋缓。图 3 示出由图 2 阴极极化曲线经分析处理得到的 Tafel 斜率(B_c)及其腐蚀电流(i_{corr})随活性氯浓度的变化。如图所见,低浓度下活性氯对 5083 铝合金自然腐蚀电流的影响不大,浓度达 10 mg/L 以上时,自然腐蚀电流则迅速增加。

以上表明,活性氯的存在对体系中电极表面的阴极反应有明显影响,随着活性氯浓度的增加,铝合金的阴极极化变得困难,其自然腐蚀电流明显增大,但在所设计的防污活性氯浓度范围($0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$)内,这种影响相对较小。低浓度下($< 5 \text{ mg/L}$),由于活性氯的氧化作用促进了铝合金钝化,致使腐蚀电流呈现减小的趋势。

2 3 5083 铝合金的阳极极化行为及活性氯影响

图 4 示出按循环极化技术测出的 5083 铝合金点蚀电位和点蚀保护电位在海水 中随活性氯浓度的变化曲线。可以看出, 静止海水中活性氯的浓度对 5083 铝合金的点蚀电位和点蚀保护电位的影响并不明显, 当活性氯浓度为 1 mg/L 以下时, 其 E_{pit} 与 E_{prot} 的差值 $E_{pit}-E_{prot}$ 呈增大趋势, 表明该合金的耐点蚀能力增强; 浓度超过 1 mg/L, $E_{pit}-E_{prot}$ 差值逐渐减小, 耐点蚀能力相应降低。其原因即: 在低浓度时, 活性氯的氧化作用有利于铝合金的钝化和耐点蚀能力提高, 高浓度时氧化性的活性氯则成为铝合金电化学腐蚀的去极化剂, 破坏其钝化膜并诱发点蚀。

2 4 活性氯浓度对 5083 铝合金腐蚀率的影响

分别测定常温海水中不同活性氯浓度下 5083 铝合金的腐蚀速度, 周期 10 d。相关实验数据列于表 2。可以看出, 同为 10 d 的试验期间内, 活性氯浓度从 10 mg/L 变到 0 mg/L, 其腐蚀率都很接近, 表明在这一浓度范围内活性氯对腐蚀速度没有明显的影响。

试验后观察铝合金表面的腐蚀形貌, 各浓度下的试样表面均呈均匀致密的褐色膜层, 有金属光泽, 光照下可见彩色, 且随活性氯浓度的减小, 膜的颜色由深变浅。此外, 试样表面未发现局部腐蚀痕迹。

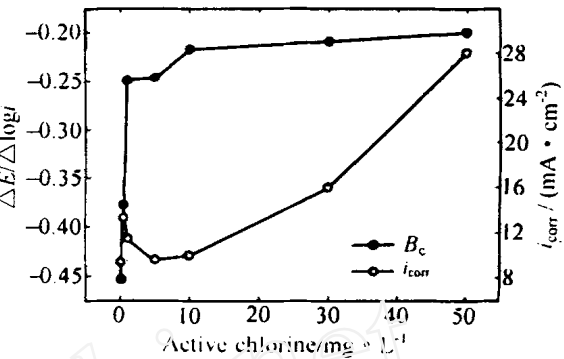


图 3 5083 铝合金在海水中的阴极极化率, 自腐蚀电流与活性氯浓度关系

Fig. 3 Variance of the B_c and i_{corr} with active chlorine concentration in seawater

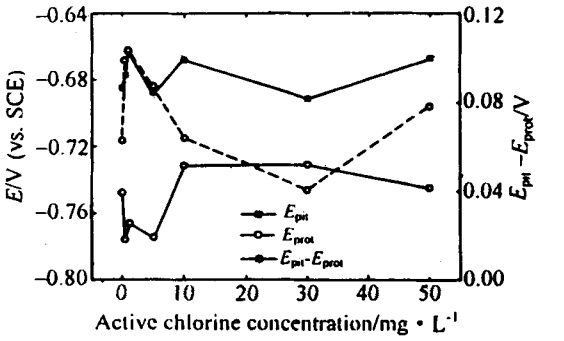


图 4 活性氯浓度对 5083 铝合金在海水中的点蚀电位和点蚀保护电位的影响

Fig. 4 The effect of active chlorine concentration on pitting corrosion property of alloy AA 5083 in seawater

表 2 5083 铝合金在不同活性氯浓度海水中的腐蚀率

Tab. 2 Variance of the corrosion rate of alloy AA 5083 with active chlorine concentration in seawater

Concentration, mg/L	0	0.5	1	5	10
Corrosion rate, mm/a	0.010 1	0.009 5	0.010 8	0.009 6	0.010 4

2 5 pH 值对 5083 铝合金腐蚀的影响

按上述全浸腐蚀试验方法测定海水的 pH 值对 5083 铝合金腐蚀的影响, 周期 10 d, 实验

数据包括腐蚀失重(腐蚀率)以及稳定的自然腐蚀电位 结果如表 3 所列

从表 3 数据可以看出,在酸性和碱性海水中的合金的腐蚀速率均较天然海水中的增加了近 2 个数量级,自然腐蚀电位同时移正,说明海水的酸碱性(pH)对 5083 铝合金的腐蚀行为影响很大 原因是海水不论其酸性、碱性均能使铝合金表面氧化膜加速破坏 另据 $\text{Al-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图也可知,Al 在酸性或碱性水溶液中均能遭受腐蚀 酸性海水中铝合金溶解生成 Al^{3+} ,碱性环境下生成 AlO_2^- [15] 研究表明,5083 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中碱性引起的腐蚀是由于表面氧化膜被破坏,活性的阴极沉淀物 $\text{Al}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu})$ 使其周围发生了半球状点蚀(局部腐蚀)所致 [16].

表 3 5083 铝合金在不同 pH 值海水中的腐蚀率和腐蚀电位

Fig 3 Variance of the corrosion rate and E_{corr} of alloy AA 5083 with different pH in seawater

pH	2.00	5.00	7.45	10.00	12.00
Corrosion rate, mm/a	0.4748	0.0046	0.0101	0.0039	0.8152
E_{corr} , mV (vs SCE)	-611	-744	-790	-772	-580

5083 铝合金在不同 pH 值海水中腐蚀的表面形貌如下:

pH = 2.0 亮白色,但因酸性溶解表面有较多麻点,无金属光泽;

pH = 5.0 较试验前变深,略有金属光泽;

pH = 7.5 表面大部分为均匀致密的褐色膜,局部露出银白色基体,无光泽;

pH = 10.0 银白色,失去试验前金属光泽;

pH = 12.0 灰白色锈蚀,粗糙疏松,有絮状腐蚀产物脱落

3 结 论

1) 对 5083 铝合金在静止海水中腐蚀的电化学研究,结合文献[7],其适宜的阴极保护电位范围为 -0.95 ~ -1.20 V (vs Cu/CuSO_4).

2) 于海水中添加活性氯,总的影响规律是:铝合金的自然腐蚀电位变负,阴极极化更难,腐蚀电流增加 在所设计的防污活性氯浓度范围(0.2 ~ 0.5 mg/L)内,由于活性氯的氧化促进了表面钝化使腐蚀减轻,影响并不显著.

3) 静止海水中当活性氯的浓度低于 1 mg/L 时,其氧化作用有利于 5083 铝合金的钝化和耐点蚀能力提高,浓度高于 1 mg/L,则其氧化性反起合金腐蚀的去极化剂作用,从而破坏了合金的钝化膜并诱发点蚀

4) 海水 pH 值对 5083 铝合金的腐蚀影响较大,在强酸性和强碱性海水中,5083 铝合金的腐蚀急剧增大,腐蚀率比天然海水中的高达 2 个数量级,电位正移近 200 mV.

Study on the Corrosion & Electrochemical Properties of Alloy AA 5083 and the Effect of Active Chlorine in Seawater

WANG Hong-ren¹, WU Jian-hua¹, WANG Jun-tao¹, WANG Hong-bin², FANG Zhi-gang²

(1. Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China,

2. Ocean Development Research Center, Beijing 100073, China)

Abstract: In this paper potentiodynamic technique, cyclic polarization technique and immersion corrosion method were used to study the corrosion and electrochemical properties of AA 5083 alloy in quiescent seawater, the effect of active chlorine on its properties was also studied. The results obtained indicate that the active chlorine has no remarkable impact on the corrosion and electrochemical properties of AA 5083 alloy in area of design concentration which range from 0.2 to 0.5 mg/L, and it has favorable influence on the improvement of pitting corrosion resistance. While the pH value of seawater has evident influence on the corrosion resistance of AA 5083 alloy.

Key words: Alloy AA 5083, Seawater, Corrosion and electrochemical property, Active chlorine

References:

- [1] Wang Guangying, Wang Haijiang, Li Xinglian, et al. Corrosion and Protection in Nature Environment: Atmosphere, Seawater and Soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [2] Ruijini G, Srivastava A C, Ives M B. Pitting corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in a chloride/sulfate solution [J]. Corrosion, 1989, 45(11): 874.
- [3] Laycock N J, Stewart J, Newman R C. The initiation of crevice corrosion in stainless steels[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10): 1791.
- [4] Grigoris E K, Stefanos M S, Eleni G P. A study on pitting behavior of AA 2024/SiCp composites using the double cycle polarization technique[J]. Corrosion Science, 1999, 41: 1185.
- [5] Hu Shixin. Cathodic Protection Engineering Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [6] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Localized alkaline corrosion of alloy AA 5083 in neutral 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 1657~1674.
- [7] BS7361-1991 Code of practice for Cathodic Protection part 1: land and marine application[S].