

5083 铝合金在淡海水交替自然环境中的 腐蚀行为研究

陈翔峰^{1,2}, 杨博均², 吴波^{1,2}, 姚敬华^{1,2}, 任润桃^{1,2}

(1.海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 福建 厦门 361101;

2.中船重工七二五研究所 厦门分部, 福建 厦门 361101)

摘要: 目的 研究 5083 铝合金在淡海水交替自然环境下的耐蚀性能。方法 参照 GB/T 5776, 分别在淡海水交替、海水及淡水自然环境中开展 5083 铝合金 2 年的耐浸泡试验。采集每周期试验样品的腐蚀数据, 并进行 5083 铝在三种自然水环境下的耐蚀性能比对。采用腐蚀电位、交流阻抗等电化学方法, 对其耐蚀性能进行评价。结果 5083 铝在淡海水交替自然环境下腐蚀严重, 腐蚀速率是海水环境下的 5.3 倍, 是淡水环境下的 15.8 倍。点蚀密度最大, 平均点蚀深度是海水环境下的 2.6 倍, 是淡水环境下的 1.7 倍。结论 5083 铝在淡海水交替自然环境下的耐蚀性差, 并从电化学试验结果上得到很好的验证。

关键词: 5083 铝合金; 淡海水交替; 电化学; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.008

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0040-06

Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy under Freshwater-Seawater Alternate Circumstance

CHEN Xiang-feng^{1,2}, YANG Bo-jun², WU Bo^{1,2}, YAO Jing-hua^{1,2}, REN Run-tao^{1,2}

(1.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Xiamen 361101, China;

2.Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion resisting property of 5083 aluminum in freshwater and seawater alternate circumstance. **Methods** The 5083 aluminum alloy was tested in freshwater, seawater and freshwater-seawater alternate circumstances according to GB/T 5776. The corrosion data of test specimen in each period were collected to compare the corrosion resisting property of 5083 aluminum in three different natural water circumstances. **Results** 5083 aluminum suffered from serious corrosions in freshwater and seawater alternate circumstance. Its corrosion rate was 5.3 times of that in seawater and 15.8 times of that in freshwater. Its depth of pitting was 2.6 times of that in seawater and 1.7 times of that in freshwater. **Conclusion** The corrosion resistance of 5083 aluminum is poor in freshwater-seawater alternate circumstance. It is well verified by the result of the electrochemical test.

KEY WORDS: 5083 aluminum alloy; freshwater-seawater alternation; electrochemistry; corrosion

5083 铝合金属于 Al-Mg 系合金, 具有较高的强度、良好的塑性、耐蚀性及加工性, 在造船业得到广

泛应用, 是船板及船外壳的重要材料之一^[1-4]。目前, 针对 5083 铝合金在海水环境中的腐蚀行为已有大量

研究^[5-6]，但其在淡海水交替自然环境下的腐蚀行为研究还未见报导。

文中在九龙江入海口的淡海水交替自然环境下，开展了 5083 铝合金的腐蚀性能研究。同时在海水自然环境及淡水自然环境下，开展 5083 铝合金的腐蚀性能对比研究，并根据自然环境的试验结果，开展了室内电化学研究，对其腐蚀现象进行了分析，对其腐蚀规律进行了初步探讨。

表 1 试验点主要环境因素对照

	盐度/%			水温/℃			pH			DO/(mg·L ⁻¹)		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
淡海水交替	2.802	0.198	1.425	31.99	15.02	22.63	8.04	6.90	7.63	9.0	5.5	7.80
海水	3.317	2.702	2.887	32.25	15.38	22.45	8.27	7.71	7.93	8.6	6.0	7.32
淡水	0.007	0.005	0.006	30.53	7.76	19.84	7.08	6.71	6.87	10.7	7.0	8.77

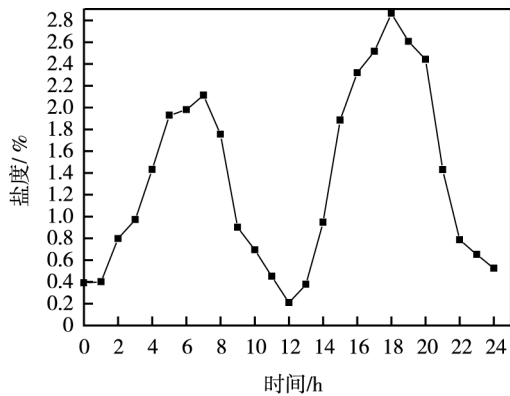


图 1 淡海水交替自然环境盐度随时间变化曲线

浸区（北纬 26.314°东经 117.683°）同时进行。三个试验点的主要环境参数见表 1 及图 1，试验周期为 2 年。

1.1.2 试验材料

试验采用 5083 铝合金（化学成分见表 2），尺寸为 200 mm×100 mm×2.4 mm，先用乙醇除油，再用清水冲洗，蒸馏水清洗，无水乙醇浸泡脱水，吹干。试验前在精度为 0.01 g 的天平上称量，用游标卡尺测量各块样品尺寸，精确到 0.02 mm。

表 2 5083 铝合金化学成分

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
质量分数/%	0.10	0.28	0.04	0.65	4.50	0.10	0.01	0.02	余量

1.1.3 试验方法

根据 GB/T 5776—2007《金属和合金的腐蚀 金属和合金在表层海水中暴露和评定的导则》及 GB/T 6384—2008《船舶及海洋工程用金属材料在天然环境中的海水腐蚀试验方法》，观察并记录试验后样板表面海洋生物附着和腐蚀产物特征，并拍照留存。然后，

1 试验

1.1 自然环境试验

1.1.1 试验环境

试验在九龙江入海口淡海水交替自然环境的全浸区（北纬 24.406°东经 117.322°）、厦门海域全浸区（北纬 24.558°东经 118.153°）及斑竹溪淡水自然环境的全

除去海洋污损生物和疏松的腐蚀产物，按照 GB/T 16545《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的化学法进行样板酸洗处理，去除样品表面的腐蚀产物并烘干。烘干后的试样，在干燥器中静置 24 h，称量试验后样品的质量。对比试验前后样品的质量，采用失重法及局部腐蚀测量的方法来分析材料的腐蚀情况，得出年均腐蚀速度和平均点蚀深度数据。

1.2 电化学试验

1.2.1 试验材料及准备

试验采用粘柱的方式进行：5083 铝先用乙醇除油，再用清水冲洗，蒸馏水清洗，无水乙醇浸泡脱水，吹干。取 PVC 材质内径为 $\phi 3.6$ cm 的中空圆柱，用中性防水材料粘贴于 5083 铝合金表面上，然后在圆柱内注满试验溶液，该面积 10 cm² 内即为电化学试验区域。

试验所用溶液为厦门天然海水和蒸馏水配制的盐度为 0.5%，1.0%，1.5%，2.0%，2.5%，3.0% 的溶液，0.0% 采用蒸馏水作为试验溶液。

1.2.2 试验方法

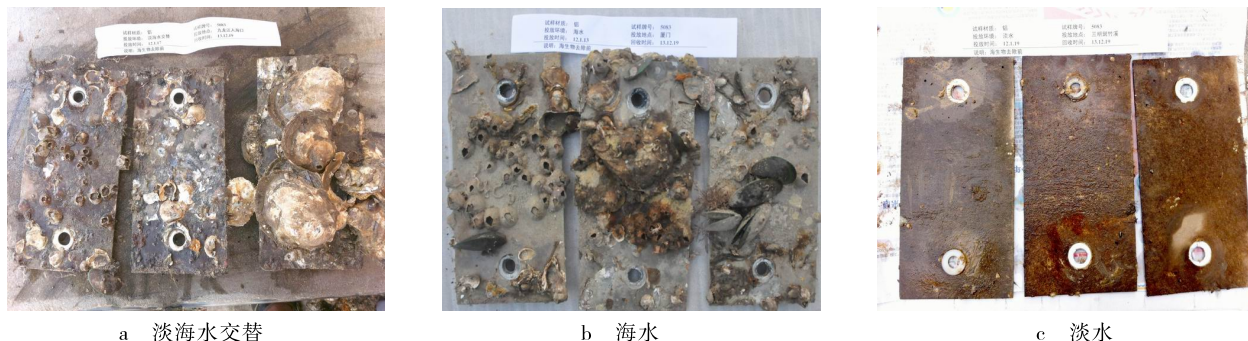
试验应用瑞士万通的 Autolab PGSTAT 302N 电化学工作站，Pt 丝作为辅助电极，饱和 KCl 甘汞电极作为参比电极。每 24 h 测量 5083 铝合金在不同盐度水溶液中的自腐蚀电位，连续监测 60 天。自腐蚀电位稳定后，施加正弦波电位幅值 50 mV，进行交流阻抗测试，频率扫描范围为 10 mHz~100 kHz。

2 结果与讨论

5083 铝合金在淡海水交替自然环境及海水自然环境下暴露 2 年后，样板表面污损生物附着面积均达到 90% 以上，淡海水交替自然环境主要为海蛎、藤壶

和少量树枝虫；海水自然环境中主要为藤壶、海蛎和海鞘。小心去除样板上附着的海蛎和藤壶，在其周边及覆盖面下发现明显白色腐蚀产物，并伴有明显局部腐蚀坑，淡海水交替环境下的样板尤为明显。5083

铝合金在淡水中暴露 2 年后，样板失去原有金属光泽，表面有少量肉眼可见的白色腐蚀产物点。试验后样板如图 2—4 所示，分别为污损生物去除前及腐蚀产物去除后样板照片。

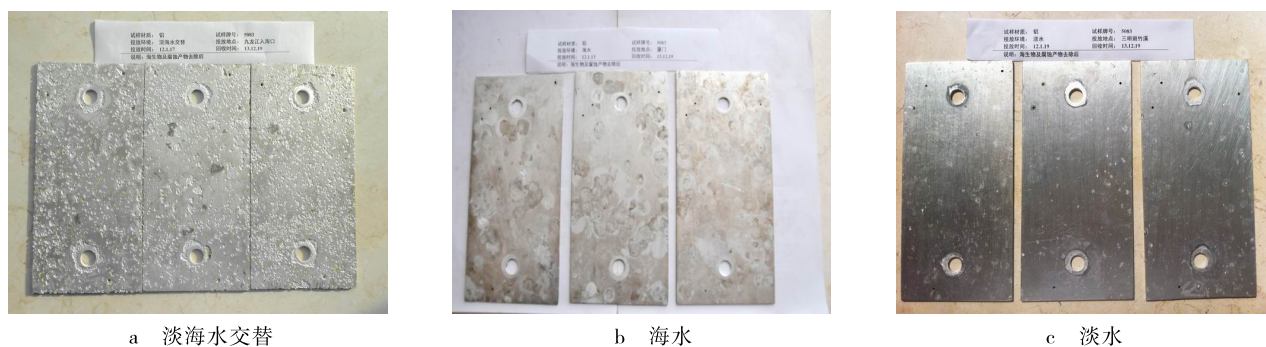


a 淡海水交替

b 海水

c 淡水

图 2 5083 铝在不同环境中暴露 2 年后的样板照片

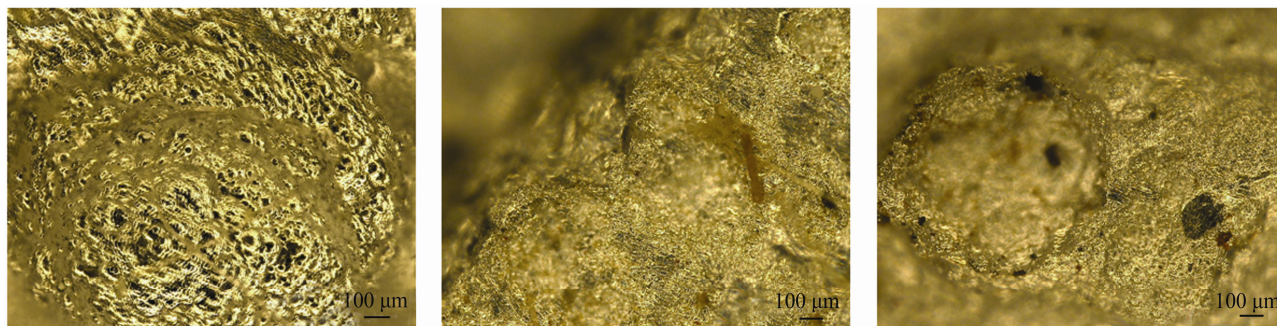


a 淡海水交替

b 海水

c 淡水

图 3 5083 铝在不同环境中暴露 2 年去除腐蚀产物后的样板照片



a 淡海水交替

b 海水

c 淡水

a 淡海水交替

b 海水

c 淡水

图 4 5083 铝在不同环境中暴露 2 年后的微观形貌

从表 3 可以看出，就腐蚀速率而言，5083 铝合金的腐蚀速率随暴露时间增加而降低。淡海水交替环境下的腐蚀速率最大，是海水环境下的 5~7 倍，是淡水环境下的 16~22 倍。就 5083 铝而言，点蚀和缝隙腐蚀是其主要腐蚀形态。暴露 2 年后，淡水中样板的局部腐蚀深度可达到其年平均腐蚀速率的 100 倍以上，因此，评价 5083 铝合金的耐蚀性能主要应把局部腐蚀作为评定指标。从平均腐蚀深度看，淡海水交替点最大，淡水点次之，海水最小。从最大腐蚀深度

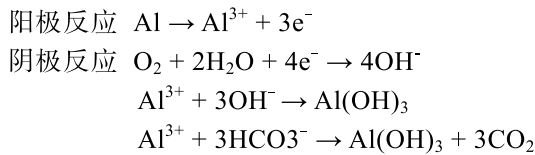
来看，暴露 0.5 年时淡水点的最大，是淡海水交替点的 2 倍；暴露 1 年时，淡海水交替点的最大腐蚀深度已接近淡水点；暴露 2 年时，淡海水交替点最大腐蚀深度已反超淡水点的最大腐蚀深度，达到 1.58 mm。从图 3 也可以看出，5083 在淡海水交替环境中的点蚀密度最大，淡水次之，而海水最小。从图 4 可以更清晰地看出，在淡海水交替自然环境下，5083 铝的表面似蜂窝状，样板表面密布点蚀坑。结合 5083 铝在 3 个自然环境下的腐蚀深度、腐蚀速率及点蚀密

度,可以看出其在淡海水交替自然环境下的耐蚀性最差,淡水自然环境的耐蚀性居中,海水耐蚀性最好。

表 3 5083 铝合金在三种水环境中的腐蚀速率及局部腐蚀深度

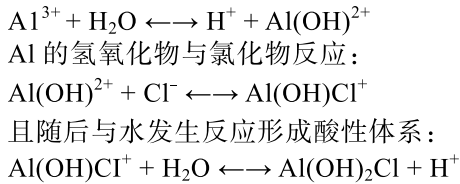
水环境	暴露时间/a	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	平均腐蚀深度/mm	最大腐蚀深度/mm
淡海水交替	0.5	0.176	0.38	0.61
	1	0.117	0.39	0.86
	2	0.079	0.92	1.58
海水	0.5	0.030	0.28	0.44
	1	0.017	0.24	0.50
	2	0.015	0.35	0.82
淡水	0.5	0.008	0.34	1.26
	1	0.006	0.36	0.96
	2	0.005	0.54	1.21

淡水介质腐蚀性较小,5083 铝的表面氧化膜处于钝态,所以不易发生大面积的均匀腐蚀。由于合金材料本身的不均匀性,淡水中仍存在一些的侵蚀性离子,主要为 HCO₃⁻和 OH⁻离子,为点蚀的萌发创造了条件,其点蚀过程的电化学反应如下:



由于上述反应,在铝合金表面建立起局部的电化学电池,使金属发生溶解,萌发局部腐蚀。局部腐蚀过程具有很强的自催化作用,即由于腐蚀产物的存在,致使产生腐蚀处被腐蚀产物所闭塞,腐蚀孔内外离子交换相对困难,孔内金属离子发生水解,使 pH 值降低,溶液酸化,并使再钝化过程受到抑制,点蚀孔底部金属便发生溶解,并不断向金属基体深处发展。因此淡水中 5083 铝合金的局部腐蚀深度大。

海水属于强腐蚀介质,由于合金表面的加工引起的缺陷以及金属间化合物等因素造成氧化膜的不完整,海水中大量 Cl⁻等活性离子很容易吸附在这些位置上,然后与氧化膜发生化学反应,导致氧化膜破坏,并使裸露的铝基体溶解。一般来说,在海水环境下,发生下列反应,裸露的 Al 表面快速电离,Al³⁺快速水解。



从试验结果来看(图 3,4 及表 3),相对于淡水环境,5083 铝在海水环境下的腐蚀更倾向于“全面腐蚀”,其腐蚀速率是淡水环境下的 3~4 倍,而局部腐

蚀只有淡水环境下的 0.35~0.68。

在淡海水交替自然环境下,在退潮的近淡水处,环境盐度最低时只有 0.198%,接近淡水,和淡水环境一样,有较强的点蚀敏感性,容易产生点蚀。由于 Cl⁻的存在,局部腐蚀孔比淡水环境的多,点蚀密度大。在点蚀萌发后,Cl⁻不断向孔内迁移、富集,孔内氯离子浓度升高。同时孔内金属离子发生水解,产生 H⁺,使 pH 值降低,溶解酸化,相当于孔内金属处于 HCl 介质中,处于活化溶解状态。孔内水解产生的 H⁺和 Cl⁻又促进蚀孔侧壁金属继续溶解,发生自催化反应。由于孔内浓盐溶液的高导电性,使闭塞电池的内阻很低,腐蚀不断发展。同时孔内浓盐溶液中氧的溶解度很低,且扩散困难,阻碍了金属的再纯化。蚀孔口形成的腐蚀产物沉积层,阻碍了离子等的扩散和对流,使孔内溶液得不到稀释,从而造成上述闭塞电池效应,点蚀不断加深。在涨潮的近海水处,环境盐度最高可达 2.802%,介质中存在较多氯离子,和海水环境一样,易产生严重的“全面腐蚀”。由于以上原因,致使 5083 铝合金在淡海水交替自然环境下既有大密度、大深度的点蚀,又有严重的“全面腐蚀”,耐蚀性能最差。

图 5 为 5083 铝合金在不同盐度下的腐蚀电位随时间变化曲线,可以看出,除纯淡水外,5083 铝合金浸入不同盐度的海水中时,起始时电位是逐渐负移的,在 4~16 天时负移明显。这是由于铝合金是一种易钝化金属,在空气中就会生成致密而牢固的保护膜。当材料处于含有 Cl⁻的溶液中时,该保护膜易被破坏,致使浸泡初期自然腐蚀电位迅速负移。16 天后则趋于稳定并缓缓升高,36~40 天时攀升明显。这是由于 5083 铝是一种铝镁合金,在盐溶液中存在电解质效应^[7-10],所以腐蚀电位在 16 天后开始正移。在 40 天后腐蚀电位趋于稳定,除在盐度为 2.5%溶液中的稳定在 -0.90 mV 外,其他的最后都稳定在 -0.65 ~ -0.78 mV 之间。这是由于膜的破坏和形成达到新的动态平衡,电位趋于稳定,且其稳定电位正于起始电位。

从图 5 可以发现,5083 铝合金的耐蚀性与其腐蚀电位有较好的对应关系^[11]。初始电位较正的 5083 铝合金比初始电位较负的对点蚀、缝隙腐蚀更敏感。随溶液盐度增大,5083 铝的初始腐蚀电位呈负移趋势,纯淡水时,初始电位为 -546 mV,而当在盐度为 3.0%的海水时,其初始电位为 -751 mV(见表 4),表现为 5083 铝合金在纯淡水环境下,短时间内局部腐蚀较为敏感,这与 Groover 等人的研究结果一致。从实际试验数据上看,表现为起始的 0.5 年暴露时间中,5083 铝合金在淡水环境中的最大腐蚀深度是海水中的 3 倍,是淡海水交替环境下的 2 倍。

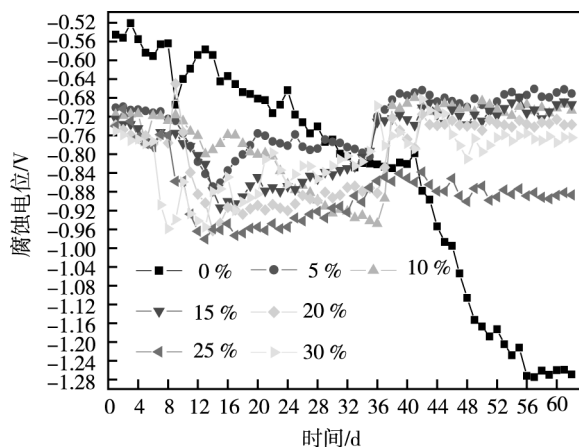


图5 5083 铝合金在不同盐溶液中的腐蚀电位随时间变化曲线

从取得的稳定电位数据也可以看出, 稳定电位较正的铝合金, 其耐蚀性较差, 稳定电位较负的铝合金耐蚀性较好。淡水交替环境下, 盐度在 0.5%~1.5% 时, 其稳定电位在 -662~-694 mV, 明显正于纯淡水 (-1259 mV) 及 3.0% 的纯海水 (-764 mV), 表现为淡水海水交替自然环境下, 其耐蚀性能最差。

表4 5083 铝合金在不同盐度下的起始/稳定电位

	盐度/%						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
起始电位/V	-0.546	-0.701	-0.716	-0.725	-0.738	-0.740	-0.751
稳定电位/V	-1.259	-0.662	-0.694	-0.688	-0.738	-0.882	-0.764

从图 6 的交流阻抗谱可以看出, 在纯淡水中, 5083 铝的阻抗呈现先变小后增大的现象, 即阻抗在前 5 天随时间延长而逐渐变小, 浸泡 5 天后, 阻抗随浸泡时间延长而增大。说明 5083 在一浸泡入纯淡水中时就开始产生明显局部腐蚀, 这也能解释 5083 铝在淡水中浸泡初期, 其局部腐蚀最为严重, 而随着时间的延长, 其局部腐蚀深度逐渐小于淡水海水交替环境下的局部腐蚀深度。即 5083 铝在淡水浸泡环境下的初期具有较强的局部腐蚀敏感性, 而在其他盐度的溶液中则没有出现先变小的现象, 即 5083 铝的阻抗一直是随着浸泡时间的延长而增大。

从 5083 铝的交流阻抗图可以看出, 在不同盐度的溶液中浸泡时, 其阻抗谱前 20 天基本都由两部分

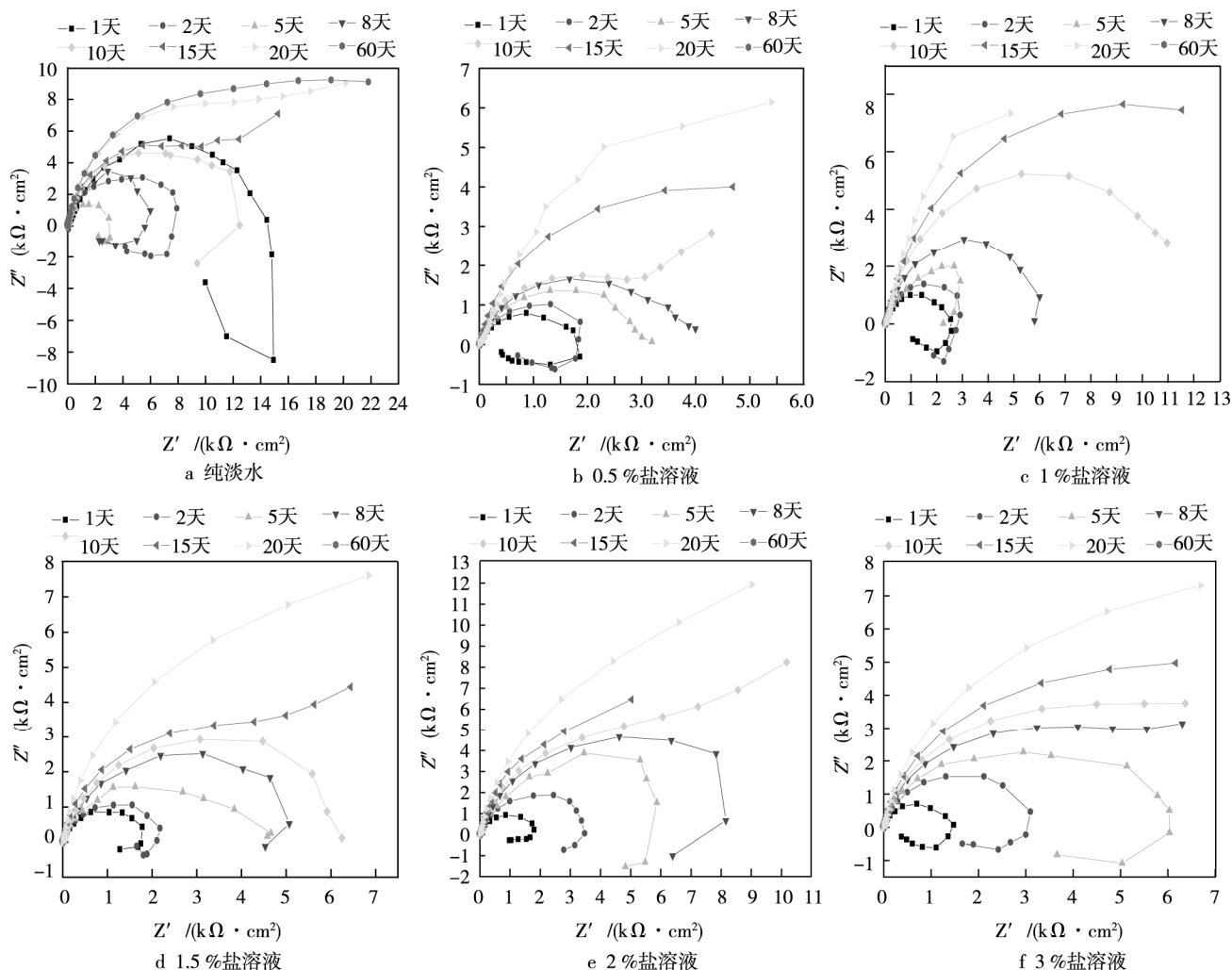


图6 5083 铝在纯淡水中的 EIS 图

组成,即高频的容抗弧和低频的感抗弧。高频的容抗弧是因为 5083 铝形成了氧化膜覆盖在了铝合金的表面上,体现了氧化膜电阻的大小;低频的感抗弧是因为表面出现中间产物及 Cl^- 吸附在铝合金表面,氧化膜破坏倾向增大、表面发生孔蚀,从而使氧化膜变得不完整而产生的。膜电阻越大,电荷越难通过,其耐腐蚀性能就越好。浸泡 20 天左右,5083 铝的阻抗谱基本只有容抗弧,随后电阻逐渐增大,代表 5083 铝在新体系中氧化膜逐渐增厚,并逐渐形成最终较为稳定的氧化保护膜破坏/修复的平衡状态。从 20 天后的 EIS 图来看,5083 铝合金在 0.5% 及 1.5% 盐溶液中的电阻明显小于其他浓度盐溶液中的膜电阻,说明 5083 铝在该两种盐溶液中的耐蚀性较差。这与前面讨论的试验结果一致,即 5083 铝在淡海水交替自然环境下的耐蚀性最差。

3 结论

1) 在 3 种自然水环境下暴露 2 年后,5083 铝在淡海水交替自然环境下的耐蚀性能最差,其腐蚀速率是海水环境下的 5.3 倍,是淡水环境下的 15.8 倍;其点蚀密度最大,且平均点蚀深度最大,是海水环境下的 2.6 倍,是淡水环境下的 1.7 倍。

2) 自然环境的试验结果能够很好地在电化学测试上得到验证。

参考文献:

[1] HATCH J E. Aluminum Properties and Physical Me-

tallurgy[M] Ohio: ASM, Metals Park,1984.

- [2] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook [M]. New Jersey: Park Ridge,USA,1979.
- [3] 吕新宇. 5083 铝合金轧制板研究[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(3): 15—19.
- [4] 孟凡林, 周崇. 冷变形及退火对船用 5083 铝合金板腐蚀性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(10): 35—39.
- [5] 单毅敏, 罗兵辉, 柏振海. 5083 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为研究[J]. 铝加工, 2007(1): 11—14.
- [6] 王洪仁, 吴建华, 王均涛, 等. 5083 铝合金在海水中的腐蚀电化学行为及活性氯影响研究[J]. 电化学, 2003, 9(1): 60—65.
- [7] ROWLAND H T, DEXTER S C. Effect of Sea Water Carbon Dioxide System on the Corrosion of Aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(9): 458—467.
- [8] 穆振军, 林志坚, 庄焱, 等. LF6M 铝镁合金实海暴露腐蚀及其电解质效应[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(5): 20—24.
- [9] 赵月红, 林乐耘, 崔大为. 铝合金和铜合金在我国东西部水系统中暴露 1 年的腐蚀规律[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 335—339.
- [10] 林乐耘, 赵月红. 厦门海域海水对铝镁合金腐蚀的苛刻性及其电化学机理[J]. 电化学, 2003, 9(3): 299—306.
- [11] 黄桂桥. 铝合金在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 150—154.