

7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢短期腐蚀的 电化学行为研究

陈跃良, 赵红君, 王晨光, 卞贵学, 张勇

(海军航空工程学院, 山东 青岛 266041)

摘要: **目的** 研究 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 合金钢试样的电化学性能。**方法** 采用电化学实验、扫描电子显微镜 (SEM)、腐蚀坑深度测试分别对 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 合金钢试样在是否经过天然海水浸泡的情况下进行测试分析, 得到微观腐蚀形貌和腐蚀坑深度以及试样表面不带锈和带锈时的电化学性能。**结果** 随着 NaCl 浓度增大, 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的自腐蚀电流变大, 两者之间存在明显的电位差, 接触后会发生电偶腐蚀。电偶电流与阴阳极面积比和 NaCl 浓度有关, 阴阳极面积比增大或 NaCl 浓度升高均会导致电偶效应增强。经过海水短期浸泡后, 7B04 铝合金表面的锈层不仅没有起到抑制腐蚀的作用, 反而使自腐蚀加重, 但电偶效应确实有所减弱。**结论** 沿海设备在使用过程中应竭力避免铝合金在锈层下工作。

关键词: 7B04 铝合金; 30CrMnSiA 钢; 电偶腐蚀; 锈层

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.01.008

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)01-0034-06

Short-term Electrochemical Corrosion Behavior of 7B04 Aluminum Alloy and 30CrMnSiA Steel

CHEN Yue-liang, ZHAO Hong-jun, WANG Chen-guan, BIAN Gui-xue, ZHANG Yong
(Naval Aeronautical Engineering Institute, Qingdao 266041, China)

ABSTRACT: Objective To study electrochemical performance of 7B04 Aluminum alloy and 30CrMnSiA alloy steel samples. **Methods** The electrochemical test, scanning electron microscopy (SEM), corrosion pit depth test were adopted to analyze and test whether 7B04 Aluminum alloy and 30CrMnSiA alloy steel samples were immersed in natural seawater or not, to obtain micro-morphology and corrosion pit depth and electrochemical performance with or without rust on the surface. **Results** The self-corrosion current of 7B04 aluminum alloy and 30CrMnSiA steel increased with the increase of NaCl concentration. Because of obvious potential difference between them, galvanic corrosion occurred after contacting. The galvanic current was related to the ratio of the cathode to anode area and the concentration of NaCl. Increase of the cathode to anode area ratio or NaCl concentration would lead to intensifying of galvanic effect. After short immersion in seawater, the rust layer on the surface of 7B04 aluminum alloy did not inhibit the corrosion, but increased the self-corrosion. However, the galvanic effect was weakened in deed. **Conclusion** Coastal equipment in use process should be avoided to work under the aluminum alloy in the rust layer

KEY WORDS: 7B04 aluminum alloy; 30CrMnSiA steel; galvanic corrosion; rust layer

收稿日期: 2017-07-07; 修订日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51377503)

作者简介: 陈跃良 (1962—) 男, 博士, 教授, 主要研究方向为结构强度、腐蚀与防护等。

锈层/金属是一种复杂的腐蚀体系,也是金属腐蚀长期存在的最主要的腐蚀形式^[1]。沿海地区服役的飞机长期处于高湿、高盐雾的气候环境中,飞机结构极易发生腐蚀。在轻微腐蚀但不影响飞行的情况下,部分金属将在很长的一段时间内处于锈层下工作。因此,锈层下金属的腐蚀行为成为腐蚀研究重要对象之一。7B04 铝合金作为一种典型的 Al-Zn-Mg-Cu 系高强度铝合金,因其具有比强度高、比重低等优点,被广泛应用于飞机的机体结构^[2-3]。30CrMnSiA 合金钢具有良好的加工性,加工变形微小,抗疲劳性能相当好,被应用于飞机各种特殊耐磨零配件的制作。经研究表明,铝合金的表面极易产生钝化膜,具有较好的耐腐蚀性,但海洋大气中的某些阴离子(尤其是氯离子)会破坏铝合金表面的钝化膜诱发点蚀,从而加剧铝合金的腐蚀^[4-6]。朱红嫒等^[7]指出距离海岸线越近,大气中氯离子含量越高。因此,研究不同 Cl⁻ 浓度对铝合金和钢的电化学行为具有重要意义。另一方面,复合材料、合金钢等高电位材料在飞机上使用比例逐渐增大,铝合金与之接触后发生腐蚀的概率大大增加。

文中以 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 合金钢为研究对象,分析了两种金属在不同浓度 NaCl 溶液中的电化学性能,并与经过海水短期浸泡后的结果进行对比,从而进一步分析 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 合金钢在锈层下的腐蚀行为,以期为飞机服役过程中的防腐工作提供理论指导。

1 实验

1.1 试验件制备

7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的主要成分见表 1。

表 1 主要原材料成分

材料	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al	S	P	%
7B04	5.0~ 6.5	1.8~ 2.8	1.4~ 2.0	0.05~ 0.25	0.10	0.2~0.6	0.10~ 0.25	0.10	0.05	余量	—	—	
30CrMnSiA	—	—	≤0.025	余量	0.90~1.20	0.80~1.10	0.80~1.10	≤0.03	—	—	≤0.025	≤0.025	

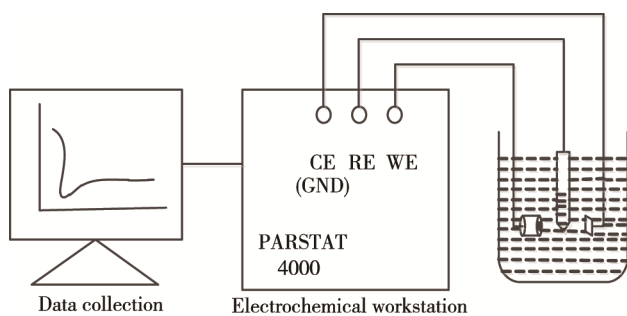


图 1 电化学实验设计

将实验材料经线切割加工成尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm,连接铜导线形成电导通,除预留一个 10 mm×10 mm 的工作面积外用环氧树脂进行固封。用水磨砂纸将工作面逐级打磨至 3000#,经金刚石抛光膏抛光后依次用丙酮和无水乙醇超声除油、除水,冷风吹干后分成 A、B 两组。A 组试验件置于干燥皿中备用,B 组试验件在装有天然海水的试验箱中浸泡 1 个月,期间试验箱中的海水需定期更换补充,以保证试验件所处海水深度一定且清洁无污染。

1.2 腐蚀形貌表征

取出浸泡 1 个月的试验件后,采用 KH-7700 型科视达体式显微镜观测试样表面腐蚀形态,根据 GB/T 10125—2012 去除铝合金和钢试验件表面的腐蚀产物,随机取均布在表面上的 5 个点测量腐蚀坑深度,并计算其平均值。借助日立 S3400n 型扫描电镜观测微观腐蚀形貌,工作电压为 20.0 kV。

1.3 电化学实验

借助 PARSTAT 4000 电化学工作站,极化曲线测量采用经典的三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极,工作电极为待测试样。室温下,在质量分数依次为 0.5%,3.5%,7%的 NaCl 溶液中,将工作电极静置至自腐蚀电位稳定后,分别测量 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的极化曲线,扫描区间为相对开路电位±350 mV,扫描速率为 0.1667 mV/s,实验设计如图 1 所示。测量电偶电流时,将 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢分别接入电化学工作站,采集数据时间为 7000 s。

2 实验结果与讨论

2.1 宏观微观腐蚀形貌

7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的腐蚀形貌如图 2 所示,可以看出,经海水浸泡后的 7B04 铝合金试样表面呈现黑色,覆盖大面积质地疏松的白色腐蚀产物,部分区域腐蚀产物较厚,堆叠聚集成不规则形状,沿打磨划痕分布絮状腐蚀产物。30CrMnSiA 钢表面腐蚀产物明显分为两层,容易受重力作用的影响发生偏移,上层表现为红褐色浮锈,下方有一层致密的黑色

锈层。已去除腐蚀产物的 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的微观腐蚀形貌如图 2c, d 所示。可见, 铝合金表面蚀孔密集且多连通, 有明显的大面积蚀坑, 经测量,

蚀孔的平均深度约为 18 μm 。30CrMnSiA 钢表面粗糙不平, 大型凹槽腐蚀坑较多, 蚀孔深度约为 25 μm , 见表 2, 蚀坑尺寸测量如图 3 所示。

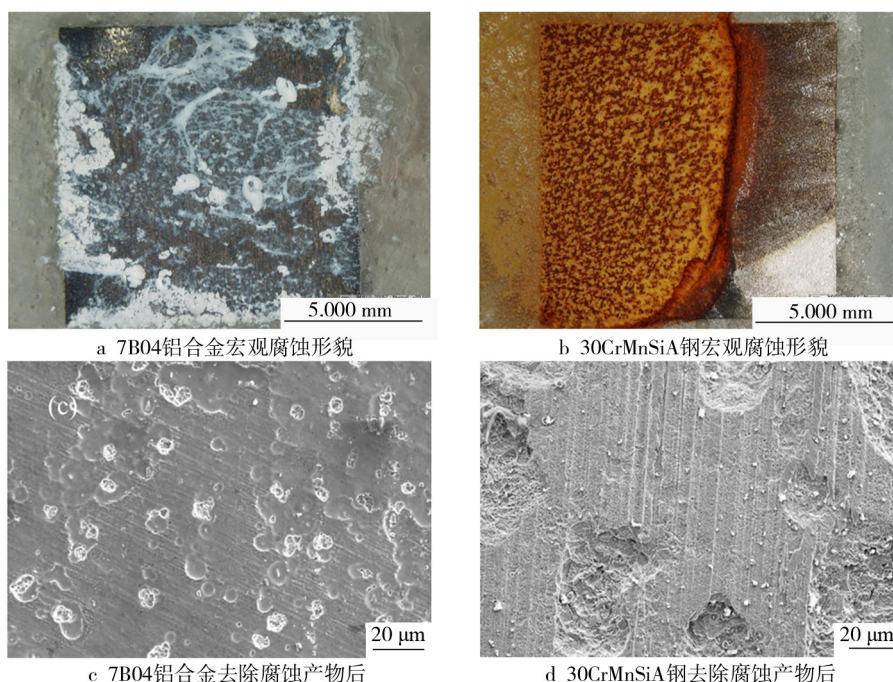


图 2 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的腐蚀形貌

表 2 浸泡后试验件表面的腐蚀坑深度

specimens	μm				
	1#	2#	3#	4#	5#
7B04 aluminium alloy	21	16	18	19	16
30CrMnSiA steel	23	26	25	24	27

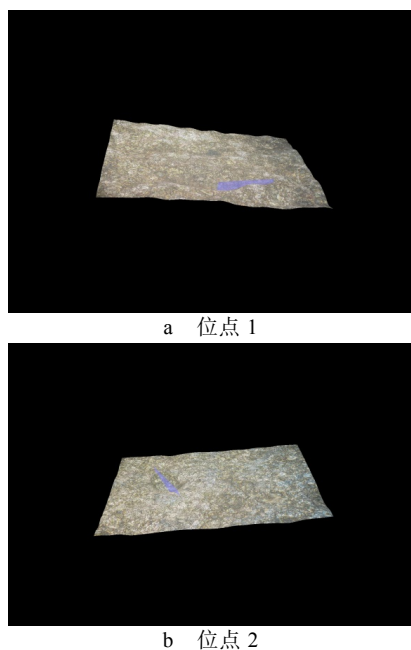


图 3 蚀坑尺寸测量

2.2 电化学性能分析

2.2.1 极化曲线

在不同浓度 NaCl 溶液中, 7B04 铝合金的动电位极化曲线如图 4 所示。在 NaCl 溶液中, 极化曲线的阳极区均存在一段电流密度急剧增大区, 无理想的 tafel 区。因此, 采用对阴极进行拟合的方法得到自腐蚀电流密度^[8], 将各电化学参数列于表 3。可见, 随着 NaCl 浓度的升高, Cl^- 含量增加, 对 7B04 铝合金表面钝化膜的破坏作用增强, 电极表面的有效反应面积增大^[9-11], 自腐蚀电位明显负移, 自腐蚀电流密度变大。然而, 钝化膜可吸附 Cl^- 的含量是一定的, 使得自腐蚀电流密度和自腐蚀电位趋于稳定。

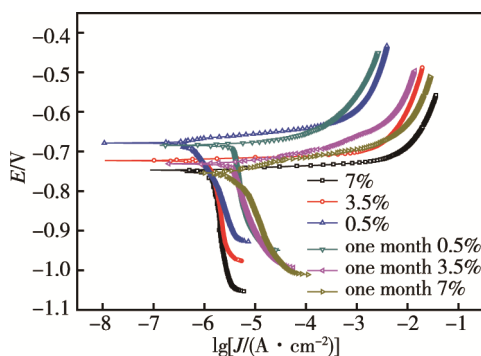


图 4 在不同浓度 NaCl 溶液中 7B04 铝合金的极化曲线

表 3 不同浓度 NaCl 溶液中 7B04 铝合金的电化学参数

solution concentration	0.5%		3.5%		7%	
	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion	Without immersion	after immersion
$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	0.9941	3.0096	1.5577	3.4998	1.6692	5.2187
E_{corr}/V	-0.6794	-0.6844	-0.7251	-0.7313	-0.7469	-0.7545

在海水中短期浸泡后，7B04 铝合金阴阳极反应斜率几乎不变，说明反应机理没有改变^[12]。测得自腐蚀电位变化微小，波动不超过 60 mV。自腐蚀电流明显增大，这是因为铝合金表面腐蚀产物质地疏松，为氧气和腐蚀介质提供了通道。再者，随着时间延长，在表面腐蚀介质的持续作用下腐蚀程度加重，起伏不平的表面增加了基体与腐蚀介质的接触面积。

在不同浓度 NaCl 溶液中，30CrMnSiA 钢的动电位极化曲线如图 5 所示。利用 tafel 直线外推法得到相关的各电化学参数列于表 4。随着 Cl⁻ 浓度的升高，30CrMnSiA 钢的自腐蚀电流密度变大，自腐蚀电位负移，腐蚀速率增大。经过海水浸泡后，30CrMnSiA 钢自腐蚀电流变小，此时试样表面锈层致密，对腐蚀起到很好的抑制作用。阴极反应表现出明显的扩散特质，受 O₂ 溶解度的控制，所占比例减小，而阳极极化部分所占比例增大。通过对比表 3 和表 4 可以发现，30CrMnSiA 钢的自腐蚀电位明显比 7B04 铝合金的自

腐蚀电位高，因此，当二者接触时易发生电偶腐蚀。以低电位的铝合金为阳极，其表面主要发生 Al 的氧化反应；以电位较高的钢作为阴极，其表面主要发生 O₂ 的还原反应，电化学反应式为^[13-14]：

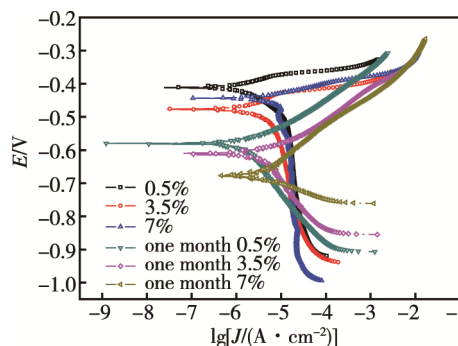
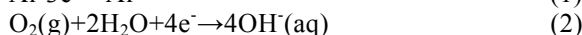


图 5 在不同浓度 NaCl 溶液中 30CrMnSiA 钢的极化曲线

表 4 不同浓度 NaCl 溶液中 30CrMnSiA 钢的电化学参数

solution concentration	0.5%		3.5%		7%	
	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion
$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	5.2325	1.6509	6.3316	3.1490	8.8949	3.8131
E_{corr}/V	-0.4136	-0.5808	-0.4353	-0.6098	-0.4636	-0.6779

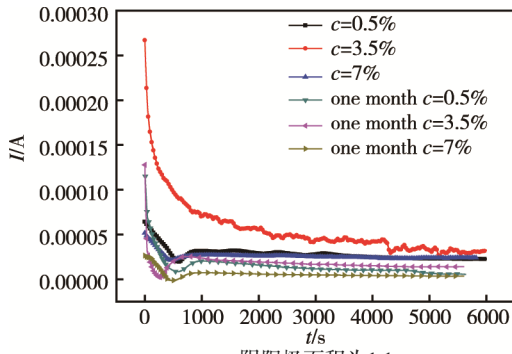
2.2.2 电偶电流及电位

在实际情况中，飞机上偶接的铝合金和钢的面积比有很多可能，因而，在实验中需要考虑不同阴阳极面积比对电偶电流的影响。

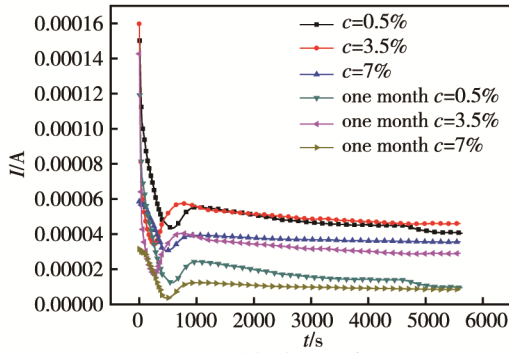
不同浓度 NaCl 溶液中电偶电流以及电偶电位随时间的变化如图 6 和图 7 所示。可以发现，电流经过初期迅速下降后基本保持稳定，在 NaCl 质量分数低于 3.5% 时，电偶电流随 NaCl 浓度的升高而增大。这个阶段活性阴离子 Cl⁻ 具有较强的反应能力，铝合金在电偶电池中处于较高的活化状态，其电偶电流也较大。在低浓度区间电偶电流变化不大，几乎处于平台区^[15]。当 NaCl 质量分数大于 3.5% 时，Al³⁺ 进入溶液

的速度减慢，抑制了铝合金的阳极极化，O₂ 的溶解度降低，阴极反应受到抑制，导致电偶电流减小。此外，随着 NaCl 浓度的升高，电偶电位不断负移，但始终位于 30CrMnSiA 钢和 7B04 铝合金的自腐蚀电位之间，且更靠近铝合金的参数。经过海水短期浸泡后，电偶电流的变化规律与未浸泡的试样基本一致，但是电偶电流明显减小，电偶电位变化微小，电偶效应减弱。

将两种不同阴阳极面积比的实验数据列于表 5 和表 6。可以发现，当阴极面积增大时，电偶电位稍有升高，但是，电偶电流明显增大。这是由于增大阴阳极比例，使得 7B04 铝合金阳极极化值升高，更接近其点蚀电位，较小的电位变化就会引起电流密度的剧变。

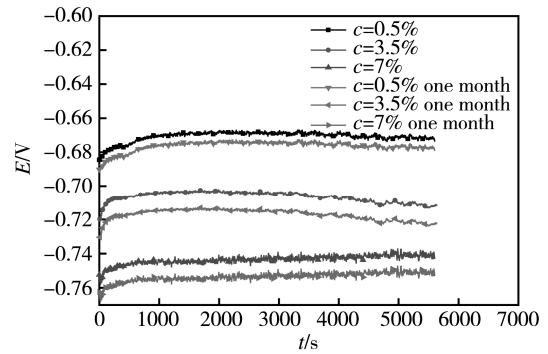


a 阴阳极面积为1:1

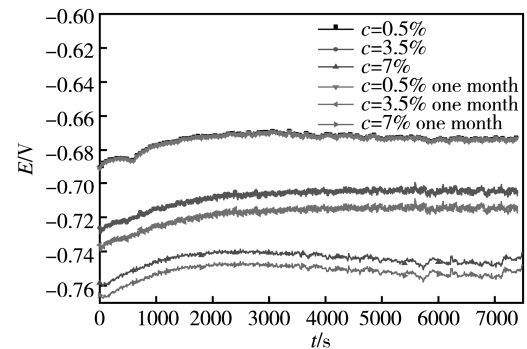


b 阴阳极面积为2:1

图6 不同浓度 NaCl 溶液中电偶电流随时间的变化



a 阴阳极面积为1:1



b 阴阳极面积为2:1

图7 不同浓度 NaCl 溶液中电偶电位随时间的变化

表5 两种不同面积比下电偶电流的实验结果

Proportion	μA					
	0.5%		3.5%		7%	
	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion
1:1	22.109	5.011	23.185	13.481	17.872	4.697
2:1	42.302	9.121	45.111	29.055	35.984	8.607

表6 两种不同面积比下偶合电位的实验结果

Proportion	mV					
	0.5%		3.5%		7%	
	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion	without immersion	after immersion
1:1	-0.6733	-0.6789	-0.7117	-0.7223	-0.7427	-0.752
2:1	-0.6725	-0.673	-0.7054	-0.7171	-0.7407	-0.7479

3 结论

1) 经过海水短期浸泡后, 30CrMnSiA 钢表面以均匀腐蚀为主, 7B04 铝合金表面表现为点蚀, 两者对比之下, 30CrMnSiA 钢试样的腐蚀坑较深。

2) 随着 NaCl 浓度的增大, 7B04 铝合金和 30CrMnSiA 钢的自腐蚀电位均负移, 自腐蚀电流变大, 两者之间存在明显的电位差, 接触后会发生电偶腐蚀。电偶电流与阴阳极面积比和 NaCl 浓度有关, 阴阳极面积比增大或 NaCl 浓度升高均会导致电偶效应增强。

3) 经过天然海水短期浸泡后, 铝合金和钢接触

的电偶效应有所衰弱, 但 7B04 铝合金的自腐蚀明显加重。因此, 沿海设备使用过程中应竭力避免铝合金在锈层下工作。

参考文献:

[1] 郑莹莹, 邹妍, 王佳. 海洋环境中锈层下碳钢腐蚀行为的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 93-98.

[2] RU Ji-gang, YI Lin-na. Effect of Different Ageing Treatment on Corrosion Properties of 7B04 Alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2004, 32(5): 45-47.

[3] 李昌范, 何宇廷, 张胜, 等. 7B04-T6 铝合金腐蚀疲劳

- 交替寿命预测模型[J]. 航空动力学报, 2016, 31(5): 1073-1080.
- [4] 杨帆, 陈朝轶, 李玲, 等. Cl^- 浓度对 0359 铝合金在模拟海洋大气环境中腐蚀的影响[J]. 现代机械, 2012(1): 79-81.
- [5] 陈朝轶, 杨京, 李军旗, 等. 模拟海洋大气环境下 Cl^- 质量分数对 3003 铝合金腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015(3): 116-121.
- [6] 李成涛, 程学群, 董超芳, 等. Cl^- 对 690 合金腐蚀电化学行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(4): 444-448.
- [7] 朱红嫄, 郑弃非, 谢水生. 万宁地区铝及铝合金不同距海点的大气腐蚀研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 456-459.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 165.
- [9] 李涛, 李晓刚, 董超芳, 等. Cl^- 含量对 2A12 铝合金初期腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2009, 31(12): 1576-1582.
- [10] ZAID B, SAIDI D, BENZAID A, et al. Effects of pH and Chloride Concentration on Pitting Corrosion of AA6061 Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1841-1847.
- [11] GUILLAUMIN V, MANKOWSKI G. Localized Corrosion of 6056 T6 Aluminium Alloy in Chloride Media[J]. Corrosion Science, 2000, 42(1): 105-125.
- [12] 刘艳洁, 王振尧, 柯伟. 2024-T3 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2013(5): 1208-1216.
- [13] 刘宇, 石勇, 李宁, 等. 5083 铝合金与 2205 不锈钢在天然海水中的电偶腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(6): 532-534.
- [14] SONG G, JOHANNESSEN B, HAPUGODA S, et al. Galvanic Corrosion of Magnesium Alloy AZ91D in Contact with an Aluminium Alloy, Steel and Zinc[J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 955-977.
- [15] 战广深, 殷正安. NaCl 溶液中氯离子浓度对铝合金电偶腐蚀的影响[J]. 材料保护, 1994(2): 20-23.