

铝及铝合金在自然水环境中的腐蚀行为对比研究

杨博均¹, 魏木孟¹, 邓玉¹, 范国栋¹, 姚敬华^{1,2}, 王晶晶^{1,2}

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门材料研究院, 福建 厦门 361101;

2.海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: **目的** 分析研究铝及铝合金在自然水环境中的腐蚀行为。**方法** 通过开展 LM₃ 纯铝、5083 铝、LF₆M 去包铝及带包铝在淡海水交替、海水及淡水自然环境下 2 a 的暴露试验, 将 3 种环境下材料的腐蚀形貌、腐蚀速率进行对比。总结 4 种铝及铝合金材料在不同水环境下的腐蚀规律, 对其腐蚀机理进行简要的探讨, 并对其长周期的腐蚀行为进行预测。**结果** 通过对 4 种材料局部腐蚀协同影响因子 (*b*) 的对比可以发现, 淡水环境对 LM₃ 纯铝局部腐蚀的影响最大, 淡海水环境对 5083 铝合金局部腐蚀影响最大, 淡水及淡海水环境对 2 种 LF₆M 铝合金材料局部腐蚀的影响都很大。**结论** 5083、LF₆M 带包铝及去包铝, 在淡海水交替自然环境下的耐蚀性能最差, LM₃ 纯铝在淡水环境下耐蚀性能最差。

关键词: 铝合金; 局部腐蚀; 淡海水交替; 包铝层; 腐蚀速率; 氯离子; 电解质效应

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)05-0106-11

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.05.014

Comparative Study on Corrosion Behavior of Aluminum and Aluminum Alloy in Natural Water Environment

YANG Bo-jun¹, WEI Mu-meng¹, DENG Yu¹, FAN Guo-dong¹, YAO Jing-hua^{1,2}, WANG Jing-jing^{1,2}

(1. Xiamen Materials Research Institute, No.725 Research Institute, China Shipbuilding Industry Group Co., Ltd., Fujian Xiamen 361006, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Shandong Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: This paper is to study the corrosion behaviors of aluminum and aluminum alloy in natural water environment. Through the 2-year exposure test of LM₃ pure aluminum, 5083 aluminum, LF₆M unclad aluminum and clad aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating, seawater and freshwater, the corrosion morphology and corrosion rate of the materials in the three environments were compared. The corrosion laws of four kinds of aluminum and aluminum alloy materials in different water environments were summarized, their corrosion mechanisms are briefly discussed, and their long-term corrosion behaviors were predicted. By comparing the synergistic influence factor (*b*) of local corrosion of four materials, we can find

收稿日期: 2021-07-16; 修订日期: 2021-07-28

Received: 2021-07-16; Revised: 2021-07-28

作者简介: 杨博均 (1989—), 男, 工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及环境试验。

Biography: YANG Bo-jun (1989-), Male, Engineer, Research focus: marine environmental monitoring and testing.

通讯作者: 魏木孟 (1987—), 男, 工程师, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Corresponding author: WEI Mu-meng (1987-), Male, Engineer, Research focus: corrosion and protection of materials.

引文格式: 杨博均, 魏木孟, 邓玉, 等. 铝及铝合金在自然水环境中的腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(5): 106-116.

YANG Bo-jun, WEI Mu-meng, DENG Yu, et al. Comparative Study on Corrosion Behavior of Aluminum and Aluminum Alloy in Natural Water Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(5): 106-116.

that the fresh water environment has the greatest impact on the local corrosion of LM₃ pure aluminum; the fresh seawater environment has the greatest impact on the local corrosion of 5083 aluminum alloy; and both fresh water and fresh seawater environments have a great impact on the local corrosion of the two LF₆M aluminum alloy materials. The 5083 aluminum alloy, LF₆M unclad aluminum and clad aluminum have the worst corrosion resistance in freshwater-seawater alternating natural environment; and LM₃ pure aluminum has the worst corrosion resistance in freshwater.

KEY WORDS: aluminum alloy; local corrosion; freshwater-seawater alternating; aluminum cladding; corrosion rate; chloride ion; electrolyte effect

铝合金具有密度小、比强度高、良好的塑性和耐腐蚀性、易加工成形、可循环利用等优点, 广泛应用于国民经济各个行业, 逐渐成为海洋工程及海洋用船舶的热门材料, 是船板及船壳制造的重要材料之一^[1-8]。目前, 针对各类铝合金在海水环境中的腐蚀行为已有大量研究, 但多种类铝合金在不同水环境下的横向对比腐蚀行为的研究还较为少见。水环境是一个复杂的环境, 不同水域由于海水成分、水温、溶解氧、污损生物种类及其代谢产物等条件的差异, 对各类海洋工程及船舶用材料的腐蚀程度千差万别。因此, 研究铝合金材料不同水域的腐蚀问题对海洋工程装备的发展意义重大。

在江河入海口附近, 伴随着潮涨潮落, 存在一种特殊的水环境, 处在其中的船舶材料及海工设施等常年受到海水及淡水的交替作用^[9]。本文主要在九龙江入海口淡水交替自然环境下, 开展了 LM₃ 纯铝(试验对比试样)、5083 铝合金(快艇、游艇等国产替代用船体材料)、LF₆M(船舶焊接件、钣金件、仪表等船舶工程用材料)去包铝及带包铝等 4 种铝及铝合金材料的腐蚀性能研究^[4], 同时在厦门海水环境及三明淡水环境同步开展了 4 种铝合金材料的腐蚀性能对比研究。根据试验结果, 对其腐蚀形貌及腐蚀数据进行了分析, 对腐蚀规律进行了初步探讨, 并对其长周期腐蚀行为进行了预测。

1 试验

1.1 设备及环境

本次试验采用汇通无损检测技术服务有限公司制造的腐蚀凹坑深度仪(HT-FS-D)进行试验样板的局部腐蚀坑深度测量, 设备测量范围为 0~13.2 mm, 测量精度为 0.01 mm。设备测量方法: 本设备为数显探针式设备, 测量时将设备探针接触到腐蚀坑周边试验样板表面进行调零, 然后将调零后的设备放置在检测部位, 即可显示腐蚀坑的腐蚀深度。

本次试验采用德国 Season 公司制造的全自动海水监测仪(CTD90M)进行 3 个试验点环境因素数据的采集工作。设备主要参数见表 1, 3 个试验点的主要环境参数见表 2^[10]。

表 1 设备主要参数测量范围及精度表
Tab.1 Main parameters measurement range and precision of equipment

传感器名称	测量范围及精度
温度传感器	范围: -2~36 °C; 精度: ±0.002 °C
盐度传感器	范围: 0~3.5%; 精度: ±0.1
溶解氧传感器	范围: 0~50.0 mg/L; 精度: ±0.2 mg/L
pH 传感器	范围: 2.00~10.00; 精度: ±0.02
流速仪	范围: 0~5 m/s; 精度: ±0.001 m/s

表 2 试验点主要环境因素对照表
Tab.2 Comparison table of main environmental parameters of 3 testing sites

	盐度/%			水温/°C			pH			DO 值/(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	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

由表 2 可以看出, 淡海水环境试验点及海水环境试验点的水温、pH 值及溶解氧相差不大。淡水环境试验点由于没有海洋调节气候的影响, 水温、pH 值较低, 溶解氧较高, 与其他 2 类水环境试验点有明显差别, 而 3 种水环境盐度范围差距显著。淡水环境盐度波动范围在 0.005%~0.007%, 接近于 0; 海水环境

盐度主要在 3.0%左右波动, 受季节性降雨影响较大; 淡海水环境盐度波动范围在 2%~28%, 是 3 种水环境中波动范围最大的, 笔者单独对其进行分析讨论。

淡海水环境潮汐为半日潮, 其 24 h 典型盐度变化范围如图 1 所示。从图 1 中可以发现, 由于淡海水环境试验点地处九龙江入海口, 大约每 12 h 存在 1

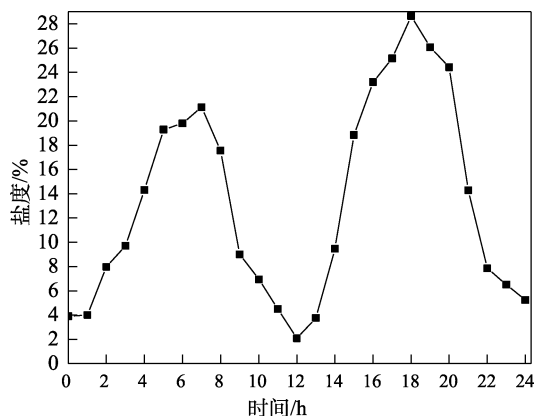


图1 淡水水交替自然环境盐度随时间的变化曲线
Fig.1 Change of the salinity with time in freshwater-seawater alternating natural environment

次完整的潮汐涨落，而淡水含量随潮起潮落变化很大，最终使得淡水水点的盐度变化范围十分明显，最高可以达到 2.8%左右，而最低仅有 0.2%左右，最大变化量达到了 2.8%。盐度的急剧变化为研究铝及铝合金的腐蚀提供了一个良好的试验环境。

1.2 材料

试验用材料选择典型的铝及铝合金(化学成分见表3)，试样尺寸为 100 mm×200 mm×3 mm，所有试验样板表面用金属清洗剂除油，再用蒸馏水清洗，无水乙醇浸泡、脱水、吹干。投样前在灵敏度为 0.001 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3 铝及铝合金化学成分
Tab.3 Chemical composition of aluminum and aluminum alloys

材质	生产厂家	化学成分									
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
LM ₃	西南铝业	0.053	0.26	0.05	0.05	0.05	-	-	0.05	0.013	余量
5083	西南铝业	0.10	0.26	0.04	0.65	4.5	0.10	-	0.01	0.02	余量
LF ₆ M	西南铝业	0.08	0.17	0.04	0.55	6.18	-	-	0.10	-	余量

本试验在九龙江入海口淡水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浸区(北纬 26.314°、东经 117.683°)同时进行，试验周期为 2 a^[10]。

1.3 方法

根据 GB/T 5776—2005《金属和合金在表层海水中的暴露和评定的导则》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污损生物附着和腐蚀产物特征。按照 GB/T 16545—2015《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，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，得出年均腐蚀速率及平均点蚀深度数据^[10]。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌

4 种铝及铝合金在 3 种自然环境下暴露 2 a 后的样板对比情况如图 2—9 所示。

由于铝及铝合金本身无防污能力，污损生物极易附着在金属表面。由图 2—5 可见，4 种铝及铝合金在淡水水环境暴露 2 a 后，污损生物呈双层附着，上层主要为大量直径超过 8 cm 成熟牡蛎，下层为藤壶，

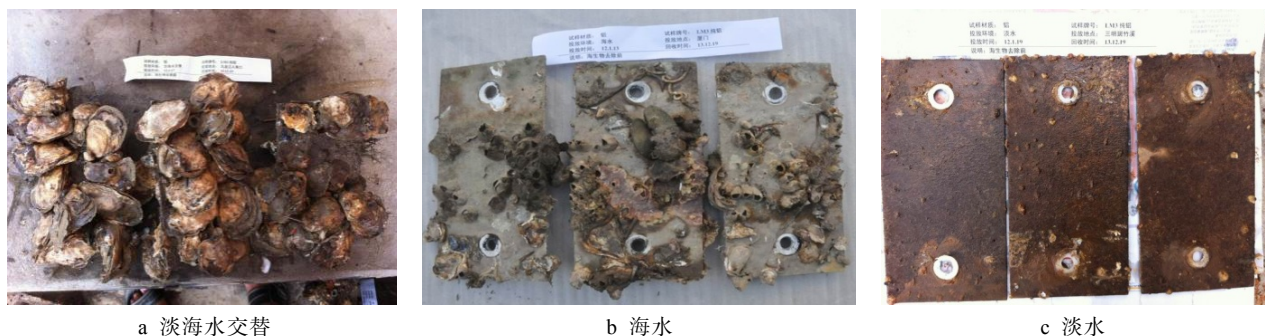


图2 LM₃纯铝在淡水水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除前的外观形貌
Fig.2 Appearance and morphology before corrosion products removed of LM₃ pure aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years



a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 3 5083 铝合金淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除前的外观形貌

Fig.3 Appearance and morphology before corrosion products removed of 5083 aluminum alloy in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years



a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 4 LF₆M 去包铝淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除前的外观形貌

Fig.4 Appearance and morphology before corrosion products removed of LF₆M unclad aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years



a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 5 LF₆M 带包铝淡水海水交替 (a)、海水 (b) 和淡水 (c) 自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除前的外观形貌

Fig.5 Appearance and morphology before corrosion products removed of LF₆M clad aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years



a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 6 LM₃ 纯铝淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除后的外观形貌

Fig.6 Appearance and morphology after corrosion products removed of LM₃ pure aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years

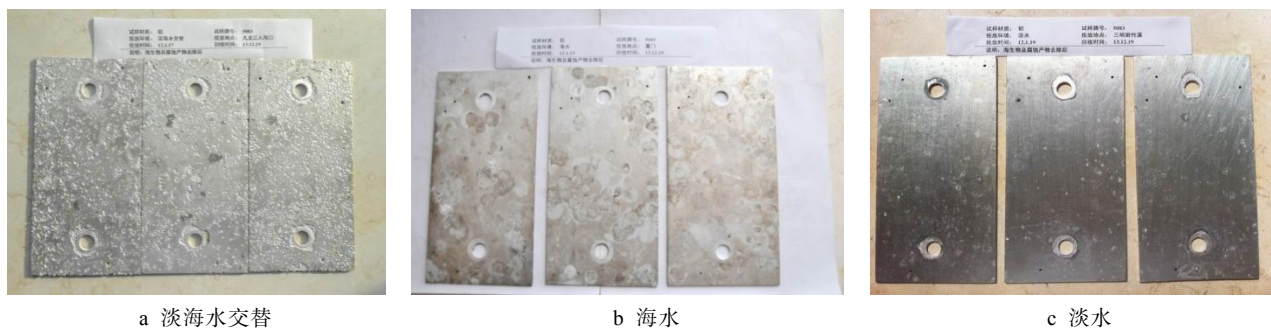


图 7 5083 铝合金淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除后的外观形貌
 Fig.7 Appearance and morphology after corrosion products removed of 5083 aluminum alloy in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years

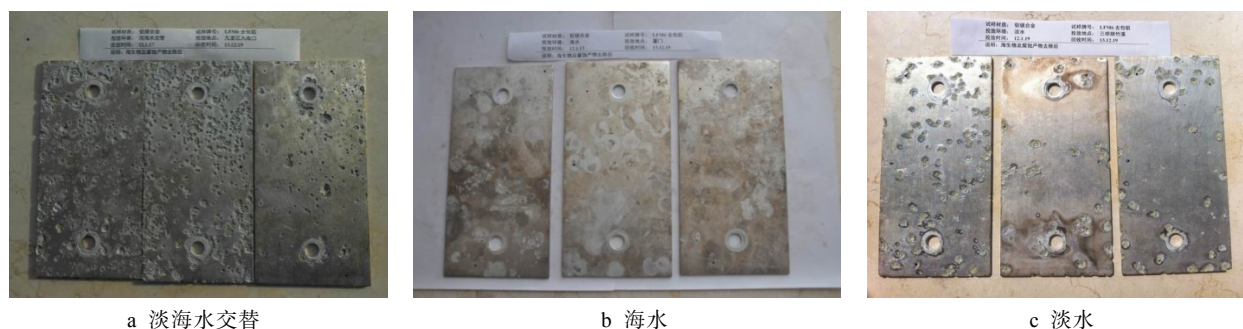


图 8 LF₆M 去包铝淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除后的外观形貌
 Fig.8 Appearance and morphology after corrosion products removed of LF₆M unclad aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years



图 9 LF₆M 带包铝淡水海水交替、海水和淡水自然环境暴露 2 a 腐蚀产物去除后的外观形貌
 Fig.9 Appearance and morphology after corrosion products removed of LF₆M clad aluminum in natural environments of freshwater-seawater alternating circumstance (a), seawater (b) and fresh water (c) for 2 years

边缘有少量树枝螭；在海水环境暴露 2 a 后，样板表面的污损生物与淡水环境类似，也出现局部双层附着，主要为成年藤壶、海蛎及少量海鞘^[4]。从图 6—9 可以看出，将淡水及海水环境下的材料进行酸洗，去除污损生物后，材料垫片及污损生物附着周边堆积大量白色腐蚀产物^[11]，污损生物附着部位有大量局部腐蚀坑。淡水环境暴露 2 a 后，4 种铝及铝合金材料均无污损生物附着，但去除污损生物后，材料表面均可见明显白色腐蚀产物，其中 LF₆M 带包铝及去包铝可见局部腐蚀坑。从腐蚀产物去除后照片可以看出，4 种铝及铝合金在淡水海水交替环境下腐蚀密度最大，淡水环境次之，海水环境下最小。

铝及铝合金是易钝化金属，在其表面易形成保护

性钝化膜^[12]，其主要腐蚀形貌为点蚀、斑蚀及缝隙腐蚀^[11,13-14]（见图 10—12）。从表 4—6 可以看出，4 种铝及铝合金材料在海水自然环境下的局部腐蚀深度是最小的。除 LM₃ 纯铝外，其他 3 种铝合金材料在 0.5、1 a 时，在淡水环境下的局部腐蚀最大，而到 2 a 期时，淡水海水交替自然环境下的局部腐蚀深度出现反超。LM₃ 纯铝在淡水环境的局部腐蚀最为严重，2 a 时出现腐蚀穿孔现象。

2.2 腐蚀速率对比及机理探讨

4 种铝及铝合金在 3 种水环境下的腐蚀速率随时间变化曲线如图 13 所示。可以发现，4 种材料在淡水海水交替自然环境的腐蚀速率都是最大的。LM₃ 纯铝

表 4 在淡水海水交替自然环境中铝及铝合金的腐蚀数据

Tab.4 Corrosion data sheet of aluminum and aluminum alloys in freshwater-seawater alternating natural environment

材料牌号	0.5 a			1 a			2 a		
	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm	
		平均	最大		平均	最大		平均	最大
LM ₃	0.138	0.44	0.76	0.097	0.40	0.89	0.054	0.70	1.01
5083	0.176	0.38	0.61	0.117	0.39	0.86	0.079	0.92	1.58
LF ₆ M 去包铝	0.205	0.56	0.75	0.093	0.52	0.82	0.079	1.20	1.94
LF ₆ M 带包铝	0.090	0.45	0.71	0.077	0.84	1.07	0.067	1.51	1.64

表 5 在海水自然环境中铝及铝合金的腐蚀数据

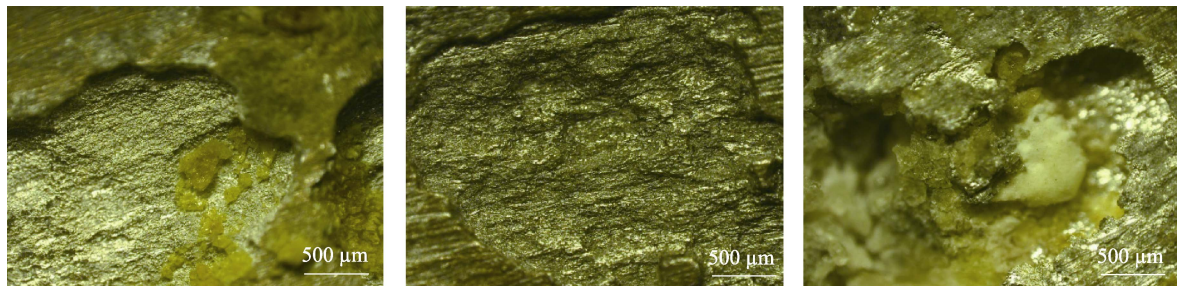
Tab.5 Corrosion data sheet of aluminum and aluminum alloys in seawater

材料牌号	0.5 a			1 a			2 a		
	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm	
		平均	最大		平均	最大		平均	最大
LM ₃	0.034	0.36	0.65	0.018	0.20	0.51	0.014	0.19	0.74
5083	0.030	0.28	0.44	0.017	0.24	0.50	0.015	0.35	0.82
LF ₆ M 去包铝	0.039	0.26	0.45	0.023	0.15	0.36	0.016	0.40	0.76
LF ₆ M 带包铝	0.025	0.11	0.18	0.015	-	-	0.012	0.08	0.13

表 6 在淡水自然环境中铝及铝合金的腐蚀数据

Tab.6 Corrosion data sheet of aluminum and aluminum alloys in freshwater

材料牌号	0.5 a			1 a			2 a		
	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm		腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀深度/mm	
		平均	最大		平均	最大		平均	最大
LM ₃	0.016	0.57	1.29	0.010	0.77	1.66	0.012	1.08	穿孔
5083	0.008	0.34	1.26	0.006	0.36	0.96	0.005	0.54	1.21
LF ₆ M 去包铝	0.031	0.75	1.20	0.029	0.77	1.30	0.045	1.19	1.58
LF ₆ M 带包铝	0.057	0.91	1.19	0.073	0.94	1.45	0.066	1.43	1.45



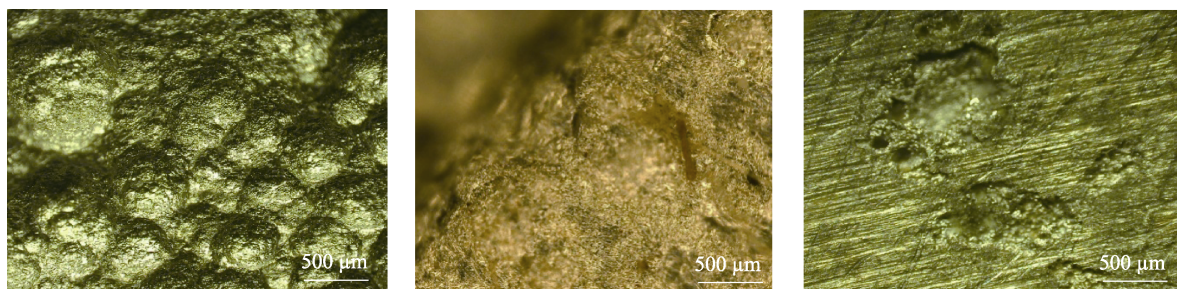
a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 10 LM₃ 纯铝暴露 2 a 后局部腐蚀微观形貌

Fig.10 Two years exposure of LM₃ pure aluminum local corrosion morphology (a) freshwater-seawater alternating natural environment (b) seawater (c) freshwater (magnified 100 times)



a 淡水海水交替

b 海水

c 淡水

图 11 5083 铝合金暴露 2 a 后局部腐蚀微观形貌

Fig.11 Local corrosion morphology of 5083 aluminum alloy after exposure for 2 years: a) freshwater-seawater alternating natural environment; b) seawater; c) freshwater

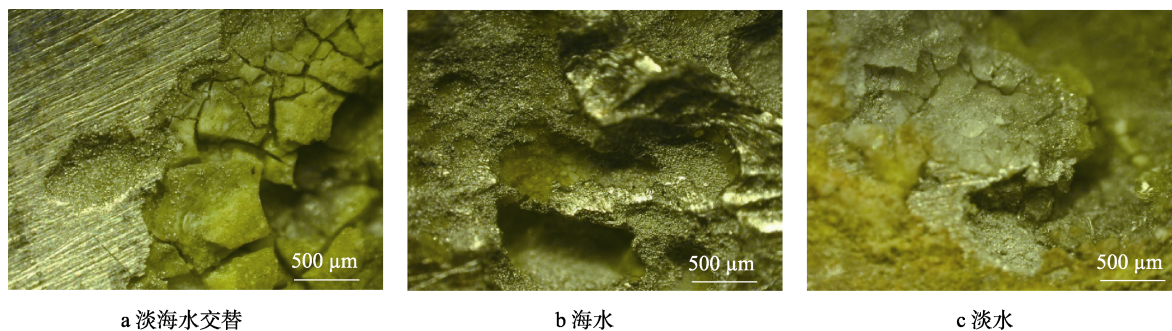


图 12 LF₆M 铝合金暴露 2 a 后局部腐蚀微观形貌

Fig.12 Local corrosion morphology of LF₆M aluminum alloy after exposure for 2 years: a) freshwater-seawater alternating natural environment; b) seawater; c) freshwater

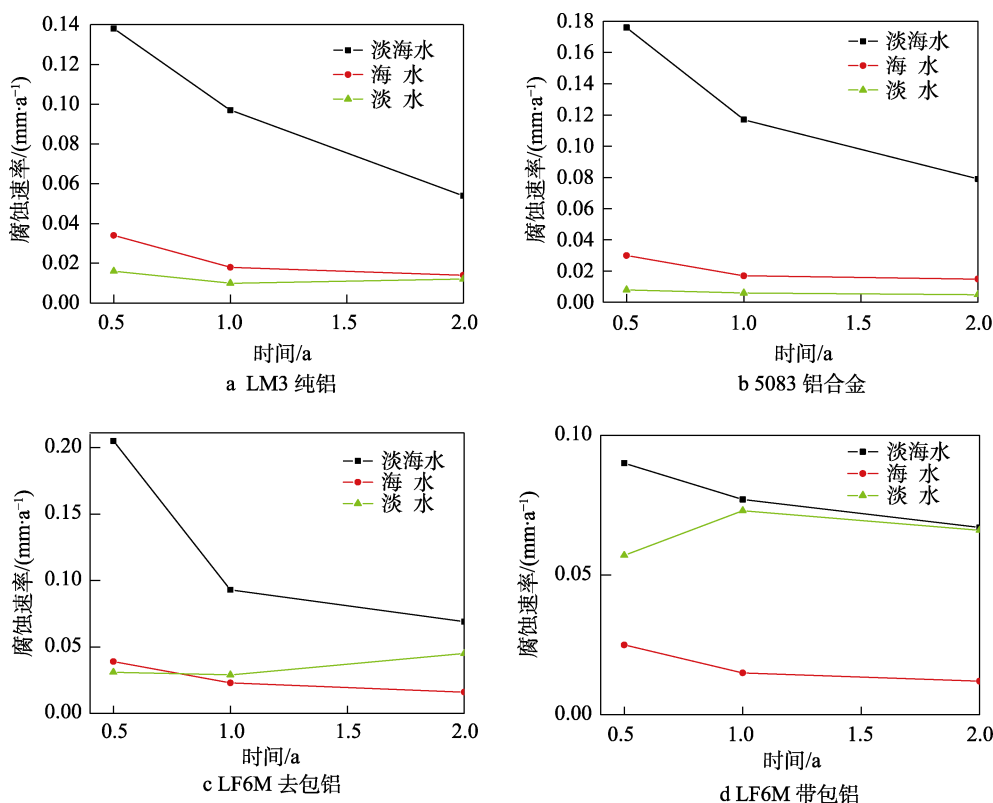


图 13 腐蚀速率随时间的变化

Fig. 13 Variation chart of corrosion rate: a) LM₃; b) 5083 aluminum alloy; c) LF₆M unclad aluminum; d) LF₆M clad aluminum

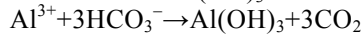
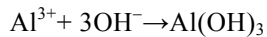
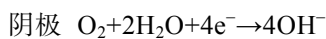
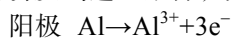
和 5083 铝合金在淡水环境下的腐蚀速率最小，在海水环境下居中，两者相差不大。LF₆M 去包铝和带包铝则相反，在海水环境下最小，在淡水环境下居中。在 3 种自然环境中，LM₃ 纯铝和 5083 铝合金在 3 种自然环境下的腐蚀速率随时间的延长均逐渐呈下降趋势。LF₆M 去包铝和带包铝，除淡水环境之外，在淡海水交替和海水自然环境下的腐蚀速率随时间的延长均呈下降趋势。4 种铝及铝合金材料在淡海水交替自然环境下的腐蚀速率随时间的延长下降都是最快的。

由于 LM₃ 纯铝作为对比材料，添加其他成分较少，而 5083 铝合金、LF₆M 铝合金同属铝镁合金类，实际用途广泛，性能优良。下面重点以 LF₆M 铝合金为研究对象，对其 3 种自然环境下的腐蚀机理进行具体讨论。

由表 4—6 可以看出，就腐蚀速率而言，LF₆M 铝合金（除淡水环境外）的腐蚀速率均随时间的延长而降低，且在淡海水交替环境下的腐蚀速率最大。对 LF₆M 带包铝来说，淡海水环境腐蚀速率是海水环境下的 3~6 倍，淡水环境下的 1.02~1.6 倍；对 LF₆M 去包铝来说，淡海水环境腐蚀速率是海水环境下的 4~5 倍，淡水环境下的 1.8~6.6 倍。就局部腐蚀而言，对 LF₆M 带包铝及去包铝来说，虽然在 0.5 a 短周期试验时，淡水环境点的局部腐蚀深度（平均深度、最大深度）最大，淡海水交替点次之，海水最小，但在试验 1 a 期完成后，淡海水点局部腐蚀深度与淡水点差距已逐步缩小。2 a 期试验结束后，LF₆M 淡海水点局部腐蚀深度已全面反超淡水点，其中 LF₆M 去包铝的平均腐蚀深度、最大腐蚀深度分别达 1.20、1.94 mm；LF₆M 带包铝的

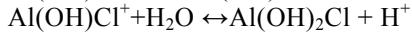
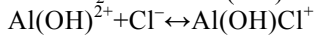
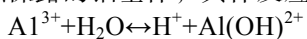
平均腐蚀深度、最大腐蚀深度分别达 1.51、1.64 mm。由图 8—9 可发现, LF₆M 铝合金(带包铝及去包铝)点蚀密度从大到小的试验环境为淡海水、淡水、海水。结合 LF₆M 铝合金在不同试验环境下的局部腐蚀深度、平均腐蚀速率及点蚀密度可以看出, LF₆M 带包铝及去包铝在淡海水交替自然环境下的耐蚀性最差, 淡水自然环境的耐蚀性居中, 海水耐蚀性最好。

淡水自然环境属于弱腐蚀介质, 其腐蚀性较小, 且 LF₆M 铝合金表面属于钝态, 故不易发生大面积的均匀腐蚀。但由于 LF₆M 铝镁合金本身存在夹杂物、晶界析出物等缺陷^[14], 以及淡水环境中仍存在一些侵蚀性离子, 主要为 HCO₃⁻ 和 OH⁻, 为 LF₆M 铝合金点蚀的萌发创造了条件, 具体的点蚀电化学反应为^[4]:



林乐耘等^[15]、穆振军等^[16]通过研究发现, LF₆M 带包铝在实海暴露中具有电解质效应。淡水环境由于盐度极低, 溶解氧含量上升, HCO₃⁻ 浓度显著下降。正是由于 HCO₃⁻ 浓度的改变, 使得 LF₆M 铝合金基体的腐蚀电位较海水中有所变动, 而纯包铝层的腐蚀电位不会发生明显变化。该效应的结果会导致 LF₆M 带包铝在淡水环境暴露过程中局部敏感性加强, 在铝合金表面建立起局部的电化学电池, 使得金属溶解, 萌发局部腐蚀。局部腐蚀具有很强的自催化作用^[17], 由于腐蚀产物的堆积, 腐蚀部位被腐蚀产物阻挡遮蔽, 使得腐蚀坑内外离子交换反应不易发生。腐蚀产物的水解, 会生成 Al(OH)₃ 沉淀, 造成腐蚀坑内的溶液酸化, 即 pH 值降低, 抑制铝合金本身的钝化反应, 同时溶解点蚀坑底部金属, 并向纵深处发展, 最终导致 LF₆M 带包铝局部腐蚀深度较大。LF₆M 去包铝无包铝层, 基体直接暴露在淡水环境中, 其腐蚀机理与 LF₆M 带包铝类似, 倾向于局部腐蚀。

在海水环境中, LF₆M 铝合金除淡水环境所述反应之外, 由于自身缺陷等因素, 不完整的氧化膜与海水中大量 Cl⁻ 发生化学反应, 破坏铝合金基体氧化膜, 腐蚀裸露的铝基体, 具体反应为^[4,18]:



从表 5 可以发现, 由于实海暴露中的“电解质效

应”, LF₆M 带包铝以包铝层作为牺牲阳极, 以铝镁合金基体作为被保护的阴极, LF₆M 带包铝局部腐蚀基本可以忽略不计, 主要以均匀腐蚀为主。铝镁合金本身是易钝化金属, 在海水中耐蚀性较强, 故 LF₆M 去包铝在海水环境中亦倾向于全面腐蚀, 其局部腐蚀深度也是 3 种环境中最小的。

在淡海水交替自然环境中, 由于淡海水交替环境特殊的盐度变化, LF₆M 铝合金暴露在该环境中, 受到海水环境“电解质效应”的影响的同时, 电位序发生了变化, 与海水环境相比, 发生腐蚀性逆转^[19], 反而加重了 LF₆M 铝合金的局部腐蚀。当海水退潮时, 其盐度低至 0.2% 左右, 与淡水环境接近。此时, LF₆M 铝合金如上文所述, 具有较强的点蚀敏感性, 容易发生点蚀。同时由于 Cl⁻ 含量比淡水环境要高, 污损硬壳生物(如牡蛎、藤壶)及微生物(如 SRB 等)生长较淡水更为茂盛, 污损生物附着分布及其本身结构的不均匀性、腐蚀产物的局部堆积等都会使材料局部形成氧浓差电池^[20-22], 而污损生物的代谢产物会破坏铝合金表面的钝化膜, 也会引发缝隙腐蚀^[13]及点蚀。在涨潮的近海水处, 环境盐度最高可达 2.8% 左右, 介质中存在较多 Cl⁻。Cl⁻ 的存在, 一方面, 在局部腐蚀萌发后, 会使得溶液酸化, 蚀孔内金属活化溶解, 形成闭塞电池效应^[4], 加重局部腐蚀; 另一方面, 在涨潮时, 盐度接近海水环境, 易产生较重的均匀腐蚀。综上所述, LF₆M 铝合金在淡海水交替环境下既有腐蚀密度高、蚀坑深的局部腐蚀, 又有较重的均匀腐蚀, 耐蚀性在 3 种试验环境中是最差的。

5083 铝合金同 LF₆M 铝合金一样, 同属高镁铝合金, 以上机理同样适用于 5083 铝合金。陈翔峰等^[4]、王洪仁等^[23]运用电化学手段, 通过测量 5083 铝合金的腐蚀点位、交流阻抗, 极化曲线等, 也证明了这一点。试验结果表明, 5083 铝合金在淡海水交替自然环境下耐蚀性能最差。

LM₃ 纯铝在淡水环境下暴露 2 a 已出现腐蚀穿孔现象, 局部腐蚀最为严重, 耐蚀性能最差。这说明 Mg、Mn 等合金的加入可以有效遏制铝在淡水环境下局部腐蚀的发展^[12,24-25]。

2.3 腐蚀规律公式及长周期腐蚀速率预测

根据所采集的几种铝及合金腐蚀数据, 采用 Matlab 进行回归处理(见表 7、8), 发现 4 种铝及铝

表 7 4 种铝及铝合金腐蚀速率与暴露时间关系表

Tab.7 Relation table of 4 aluminum and aluminum alloys with corrosion rate and the exposure time

材料	淡海水交替		海水		淡水	
	腐蚀规律	置信度	腐蚀规律	置信度	腐蚀规律	置信度
LM ₃	$A=0.088 2t^{-0.700 1}$	0.988 7	$A=0.020 5t^{-0.700 1}$	0.980 5	$A=0.010 4t^{-0.700 1}$	0.915 0
5083	$A=0.120 2t^{-0.526 2}$	0.994 9	$A=0.019 7t^{-0.526 2}$	0.964 4	$A=0.006 0t^{-0.526 2}$	0.883 9
LF ₆ M 去包铝	$A=0.120 4t^{-0.618 0}$	0.927 5	$A=0.024 6t^{-0.618 0}$	0.993 3	-	-
LF ₆ M 带包铝	$A=0.077 8t^{-0.327 8}$	0.882 5	$A=0.016 7t^{-0.327 8}$	0.860 8	$A=0.062 9t^{-0.327 8}$	0.821 5

表8 4种铝及铝合金局部腐蚀深度与暴露时间关系
Tab.8 Relation table of 4 aluminum and aluminum alloys with local corrosion depth and the exposure time

材料	淡海水交替		海水		淡水	
	腐蚀规律	置信度	腐蚀规律	置信度	腐蚀规律	置信度
LM ₃	$B=0.526 1t^{0.326 7}$	0.981 1	$B=0.370 3t^{0.326 7}$	0.830 1	$B=0.769 2t^{0.326 7}$	0.987 9
5083	$B=0.513 9t^{0.548 0}$	0.935 8	$B=0.248 5t^{0.548 0}$	0.987 8	$B=0.335 3t^{0.548 0}$	0.898 1
LF ₆ M 去包铝	$B=0.728 4t^{0.396 7}$	0.857 7	$B=0.383 1t^{0.396 7}$	0.870 0	$B=0.736 7t^{0.396 7}$	0.723 5
LF ₆ M 带包铝	$B=0.824 0t^{0.280 1}$	0.835 5	$B=0.054 3t^{0.280 1}$	0.669 0	$B=0.891 0t^{0.280 1}$	0.800 0

合金在3种水环境下皆符合 $A=at^b$ (其中, t 为暴露时间; A 为腐蚀速率,mm/a)这种规律。对局部腐蚀来说, $B=bt^c$,其中 B 为局部腐蚀深度,mm。考虑到铝合金以局部腐蚀为主要考察对象,所以主要对局部腐蚀的协同影响因子进行考察。

由拟合数据得到3种环境对4种材料的影响情况如下:

1)对LM₃纯铝来说, $A_{海水}:A_{淡海水}:A_{淡水}=1:4.3:0.5$; $B_{海水}:B_{淡海水}:B_{淡水}=1:1.42:2.08$,说明LM₃纯铝在淡海水中的腐蚀速率较快,但根据局部腐蚀影响因子,淡水环境对其影响最大。

2)对5083来说, $A_{海水}:A_{淡海水}:A_{淡水}=1:6.10:0.30$; $B_{海水}:B_{淡海水}:B_{淡水}=1:2.07:1.35$,说明不管从平均腐蚀速率还是局部腐蚀深度来看,淡海水环境对其的影响都是最大的。

3)对LF₆M去包铝来说, $A_{海水}:A_{淡海水}:A_{淡水}=1:4.89$; $B_{海水}:B_{淡海水}:B_{淡水}=1:1.90:1.92$ 。从局部腐蚀来看,海水环境对LF₆M去包铝影响最小,淡海水交替环境和淡水环境对其影响较为接近;但从腐蚀速率上看,淡海水交替环境却比淡水环境下大得多,是海水环境的4.89倍。这说明LF₆M去包铝在淡海水交替环境中,既有与淡水环境相当的局部腐蚀,又有严重的全面腐蚀。综合来看,LF₆M去包铝在淡海水交替环境的耐蚀性最差。

4)对LF₆M带包铝来说, $A_{海水}:A_{淡海水}:A_{淡水}=1:4.66:3.77$; $B_{海水}:B_{淡海水}:B_{淡水}=1:15.17:16.41$ 。与LF₆M去包铝局部腐蚀影响因子相比,可以发现,LF₆M带包铝的包铝层在海水环境下可以对基材起到有效的保护,在淡水和淡海水交替环境下则达不到预期的效果。虽然淡水环境的局部腐蚀2a后的影响略大于淡海水环境,但腐蚀速率影响却比淡海水交替环境下小。综合来说,在短周期0.5~1a时,LF₆M带包铝在淡水环境耐蚀性最差,2a后,其在淡海水交替自然环境下的耐蚀性能最差。

3 结论

1)铝及铝合金在3种自然水环境下的腐蚀形态以点蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀为主。

2)铝及铝合金在3种自然水环境下,腐蚀速率随时间的延长呈下降趋势,局部腐蚀随时间的延长呈

增大趋势。

3)5083、LF₆M带包铝及去包铝等3种铝合金,在淡海水交替自然环境下腐蚀速率大,局部腐蚀深度深,且点蚀密度最大,在淡海水交替自然环境下的耐蚀性能最差。

4)LM₃纯铝在淡水环境下局部腐蚀最为严重,2a时出现腐蚀穿孔现象,耐蚀性能最差。

5)对LF₆M带包铝来说,包铝层在海水环境下具有较好的保护作用,在淡水及淡海水交替环境下保护效果并不明显。

6)通过对4种材料局部腐蚀协同影响因子的对比发现,淡水环境对LM₃纯铝局部腐蚀影响最大;淡海水环境对5083铝合金局部腐蚀影响最大;淡水及淡海水环境对两种LF₆M铝合金材料局部腐蚀影响都很大。

参考文献:

- [1] 彭文山,侯健,余化龙,等.不同港口海域铝合金腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2019,16(4):8-13.
PENG Wen-shan, HOU Jian, YU Hua-long, et al. Corrosion Behaviors of Aluminum Alloys in Different Harbors[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 8-13.
- [2] 黄桂桥.铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(I)——海水潮汐区16年暴露试验总结[J].腐蚀与防护,2002,23(1):18-20.
HUANG Gui-qiao. Corrosion of Aluminum Alloys in Marine Environments (I) —A Summary of 16 Year Exposure Testing in Seawater Tide Zone[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(1): 18-20.
- [3] HATCH J E. Aluminum Properties and Physical Metallurgy[M]. Ohio: ASM, Metals Park, 1984.
- [4] 陈翔峰,杨博均,吴波,等.5083铝合金在淡海水交替自然环境中的腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2017,14(2):40-45.
CHEN Xiang-feng, YANG Bo-jun, WU Bo, et al. Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy under Freshwater-Seawater Alternate Circumstance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(2): 40-45.
- [5] 何梅琼.铝合金在造船业中的应用与发展[J].世界有

- 色金属, 2005(11): 26-28.
- HE Mei-qiong. Applications of Aluminum Alloys in Shipbuilding[J]. World Nonferrous Metals, 2005(11): 26-28.
- [6] 苏天, 赵艳君, 胡治流, 等. 5083 铝合金成分优化及耐腐蚀性能研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(7): 32-39.
- SU Tian, ZHAO Yan-jun, HU Zhi-liu, et al. Study on Composition Optimization and Corrosion Resistance of 5083 Aluminum Alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(7): 32-39.
- [7] 王曰义. 铝合金在流动海水中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2005, 2(6): 72-76.
- WANG Yue-yi. Corrosion Behavior of Aluminum Alloy in Flowing Seawater[J]. Metal Forming Technology, 2005, 2(6): 72-76.
- [8] 王勇, 迟骋远, 孙丽丽, 等. 7005 铝合金在模拟海水介质中的腐蚀行为研究[J]. 化工机械, 2019, 46(3): 271-274.
- WANG Yong, CHI Cheng-yuan, SUN Li-li, et al. Corrosion Behavior of 7005 Aluminum Alloy in Simulating Marine Environment[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2019, 46(3): 271-274.
- [9] 穆振军, 陈翔峰, 任润桃, 等. 45#钢和铝镁合金在淡海水交替环境下的腐蚀行为研究[C]// 2009'水环境腐蚀与防护学术研讨会论文集. 厦门: 中国腐蚀与防护学会, 2009.
- Mu Zhen-jun, Chen Xiang-feng, Ren Run-tao, et al. Corrosion Behavior of mild Steel and Al-Mg Alloy in Freshwater and Seawater Alternate Circumstance[C]// Proceedings of Symposium on Corrosion and Protection of Water Environment. Xiamen: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009.
- [10] 杨博均, 魏木孟, 姚敬华, 等. 45#钢和 Q235 在不同水环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 102-108.
- YANG Bo-jun, WEI Mu-meng, YAO Jing-hua, et al. Corrosion Behaviors of 45# and Q235 Carbon Steel in Different Water Circumstances[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(6): 102-108.
- [11] 陈卓元, 林志坚, 宋文桑. 包铝层对铝合金腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(5): 191-192.
- CHEN Zhuo-yuan, LIN Zhi-jian, SONG Wen-sang. The Effect of Aluminum Clad on the Corrosion of Al-Alloys[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(5): 191-192.
- [12] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(2): 59-63.
- HOU Jian, ZHANG Peng-hui, GUO Wei-min. Study on Corrosion of Aluminum Alloys for Ship Applications in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(2): 59-63.
- [13] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(II)——海水全浸区 16 年暴露试验总结[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(2): 47-50.
- HUANG Gui-qiao. Corrosion of Aluminium Alloys in Marine Environment (II) —A Summary of 16 Years Exposure Testing in Seawater Full Immersion Zone[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(2): 47-50.
- [14] 梁广, 朱胜, 王文宇, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1429-1436.
- LIANG Guang, ZHU Sheng, WANG Wen-yu, et al. Research Status and Development Trend of Aluminum Alloy Anticorrosion Technology[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2): 1429-1436.
- [15] 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): 299-307.
- LIN Le-yun, ZHAO Yue-hong. Severe Corrosivity and Its Electrochemical Mechanism of Seawater in Xiamen Sea Area to Al-Mg Alloys[J]. Electrochemistry, 2003, 9(3): 299-307.
- [16] 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.
- MU Zhen-jun, LIN Zhi-jian, ZHUANG Yan, et al. Corrosion Behavior of Aluminium-Magnesium Alloy in Sea Areas and Its Electrolyte Effect in Xiamen Sea Area[J]. Development and Application of Materials, 2007, 22(5): 20-24.
- [17] 林乐耘, 赵月红. 我国海域海水对防锈铝合金的腐蚀性及其材料因素影响的规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1246-1251.
- LIN Le-yun, ZHAO Yue-hong. Seawater Corrosivity of Sea Areas in China to Al-Mg Alloys and Regularity Influenced by Material Factors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1246-1251.
- [18] 卞贵学, 陈跃良, 张勇, 等. 飞机用铝合金腐蚀行为和腐蚀预测研究现状及问题分析[J]. 装备环境工程, 2018, 15(5): 48-55.
- BIAN Gui-xue, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, et al. Research Status and Problems Analysis on Corrosion Behavior and Corrosion Prediction of Aircraft Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(5): 48-55.
- [19] 朱相荣, 黄桂桥, 林乐耘, 等. 金属材料长周期海水腐蚀规律研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3): 142-148.
- ZHU Xiang-rong, HUANG Gui-qiao, LIN Le-yun, et al. Research Progress on the Long Period Corrosion Law of Metallic Materials in Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(3): 142-148.

- [20] 王庆飞, 宋诗哲. 金属材料海洋环境生物污损腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 184-188.
WANG Qing-fei, SONG Shi-zhe. Progress in Marine Biologically Influenced Corrosion Study[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(3): 184-188.
- [21] 杨天笑, 严涛, 陈池, 等. 大型海洋污损生物对金属材料腐蚀影响及研究展望[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(11): 69-71.
YANG Tian-xiao, YAN Tao, CHEN Chi, et al. Research on the Effects of Marine Macro-Fouling Organisms on Metal Corrosion[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2013, 39(11): 69-71.
- [22] 李松梅, 孙杰, 刘建华, 等. 海水体系中铝合金微生物腐蚀的研究[J]. 新技术新工艺, 2000(12): 31-32.
LI Song-mei, SUN Jie, LIU Jian-hua, et al. Microorganism Corrosion Research of Aluminum Alloy in Sea Water System[J]. New Technology & New Process, 2000(12): 31-32.
- [23] 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.
WANG Hong-ren, WU Jian-hua, WANG Jun-tao, et al. Study on the Corrosion & Electrochemical Properties of Alloy AA5083 and the Effect of Active Chlorine in Seawater[J]. Electrochemistry, 2003, 9(1): 60-65.
- [24] 林乐耘, 刘增才, 徐杰, 等. 实海暴露防锈铝合金局部腐蚀敏感性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 198-202.
LIN Le-yun, LIU Zeng-cai, XU Jie, et al. Abnormal Corrosion Behavior of Al-Mg and Al-Mn Alloy in Seawater[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2000, 12(4): 198-202.
- [25] 魏梅红, 刘徽平. 船舶用耐蚀铝合金的研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(12): 6-8.
WEI Mei-hong, LIU Hui-ping. Research Progress of Corrosion Resistant Aluminum Alloys for Ship Applications[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2006, 34(12): 6-8.

责任编辑: 刘世忠