

特约专栏

6061 铝合金在模拟工业-海洋大气环境下的腐蚀研究

杨浪¹, 赵起越¹, 贺建², 李晓刚¹, 黄运华¹

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

(2. 中国计量科学研究院, 北京 100013)

摘要: 通过紫外辐射老化试验和周期浸润试验, 利用腐蚀表面和截面形貌分析、力学性能测试及拉伸断口扫描分析等, 研究了 6061 铝合金在模拟工业-海洋大气环境下的腐蚀行为及机理。腐蚀形貌观察发现, 6061 铝合金在该环境下的腐蚀由点蚀引起并扩展, 同时, 试样发生沿晶腐蚀, 8 个周期后沿晶腐蚀裂纹扩展深度达 80 μm 。模拟工业-海洋大气环境中的硫化物不仅对试样表面的点蚀产生很大影响, 而且硫酸根离子会随着腐蚀介质深入晶界, 加速沿晶腐蚀。力学性能分析表明, 在该环境下腐蚀 8 个周期后, 试样的延伸率大幅下降, 下降率达 26%, 断裂机理发生改变, 点蚀和沿晶腐蚀导致 6061 铝合金从韧性断裂转变为解理脆性断裂。

关键词: 6061 铝合金; 工业-海洋大气环境; 沿晶腐蚀; 点蚀; 室内加速腐蚀

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)01-0028-07

Corrosion Behavior of 6061 Aluminum Alloy in Simulative Industry-Marine Atmospheric Environment

YANG Lang¹, ZHAO Qiyue¹, HE Jian², LI Xiaogang¹, HUANG Yunhua¹

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. National Institute of Metrology China, Beijing 100013, China)

Abstract: The corrosion behavior and mechanism of 6061 aluminum alloy in simulated industrial-marine atmospheric environment were studied by means of UV radiation aging and cyclic wet-dry experiment, and the analyses of corrosion morphology of surface and cross section, mechanical property and tensile fracture. The morphology observation showed that the corrosion of 6061 aluminum alloy in this environment was initiated by pitting corrosion, the intergranular corrosion occurred and aggravated with the time increased, and the deepest crack of intergranular corrosion reached 80 μm in the end of the eighth experiment cycle. On one side, the sulfide in the simulated industry-marine environment had a great impact on the pitting of the surface; on the other side, the sulfite ions penetrated into the grain boundary with the corrosive medium and promoted the intergranular corrosion. The analysis of mechanical properties showed that the elongation rate of the specimens reduced by 26% after eight cycles of testing in this environment, and the corresponding fracture mechanism changed from ductile fracture to cleavage fragile fracture caused by pitting and intergranular corrosion.

Key words: 6061 aluminum alloy; industry-marine atmospheric environment; intergranular corrosion; pitting corrosion; indoor accelerated corrosion

1 前言

铝合金由于具有低密度、高比强度、导电导热能力强、加工成型性好以及优异的物理化学性能等特点, 在航空、交通、能源等领域得到广泛的应用, 其中 6061 铝合金是 Al-Mg-Si 系铝合金, 具有极佳的加工焊接性能, 优良的耐蚀性能, 大量用做飞机蒙皮、机身框架等部位^[1-3]。由于飞机服役区域广, 面临的腐蚀环境复杂, 特别是在同时具有工业污染、高 Cl^- 浓度和高湿度的工业

收稿日期: 2017-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471033); 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0300604); 国家材料环境腐蚀平台资助

第一作者: 杨浪, 男, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 黄运华, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师, Email: huangyh@mater.ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.01.05

-海洋大气环境下, 航空材料的耐蚀性对飞机的安全性有直接的影响。近年来, 对于 6061 铝合金的研究, 更多的集中在不同热处理状态对 6061 铝合金组织和性能的影响、不同焊接工艺对其力学性能和耐蚀性的影响等方面, 而 6061 铝合金在工业-海洋大气环境下的腐蚀过程却鲜有报道^[4-8]。

对于大气腐蚀研究, 室外暴晒是最常用的研究手段, 它的优点在于精确度高, 能准确反映材料在实际应用中的腐蚀情况, 但缺点在于试验周期较长, 所需试验场地较大等。目前, 室内加速腐蚀由于具有效率高、与室外暴晒试验相关性好等优点, 逐渐成为材料腐蚀研究的热点^[9]。本文以 6061-T651 铝合金为研究对象, 通过在模拟工业-海洋大气环境下进行室内周期浸润实验以及紫外辐照加速老化实验, 并应用相应的测试分析方法, 研究揭示该材料在工业-海洋大气环境中的腐蚀特性及机理。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

实验材料为 6061-T651 铝合金。平板挂片的样品尺寸为 60 mm×30 mm×4 mm, 顶端留有直径为 2 mm 小孔, 经砂纸打磨至 1500#, 丙酮除油, 去离子水与酒精清洗, 吹干后在干燥皿中静置 24 h, 称重(精确至 0.1 mg)并测量其尺寸。拉伸试样按照国标 GB/T 16865-1997《变形铝、镁及其合金加工制品拉伸试验用试样》加工成矩形拉伸试样。

2.2 实验方法

本试验通过紫外辐照老化试验和周期浸润腐蚀试验模拟工业-海洋大气环境, 以紫外辐照一次加周期浸润一次为一个循环周期。具体试验时间和试验条件如下:

(1) 紫外辐照试验。照射时间: 59 h; 环境条件: 辐照强度 $Q=60\pm10\text{ W/m}^2$, 温度 $T=55\pm10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 周期浸润试验。试验时间: 48 h; 环境条件: 温度 $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 $RH=90\%$;

腐蚀溶液: 5wt% NaCl+0.25wt% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的混合溶液(稀硫酸调整 pH ≈ 4); 浸润周期: 30 min, 其中 7.5 min 浸润, 22.5 min 烘烤。

由于在金属材料的大气腐蚀中, 大气污染物 SO_2 会使得金属表面的液膜呈酸性, 会加速金属的腐蚀, 故利用稀硫酸调节腐蚀溶液至 pH ≈ 4 , 以模拟大气中 SO_2 等硫化物的存在。且由于工业大气中污染物较多, 并以各类硫化物为主, 故加入少量具有强氧化性的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

试验共进行 8 个周期, 在第 2、4、6、8 周期分别取出 1 片平板样、3 片拉伸样。平板样用于形貌及成分分

析, 采用 FEI Quanta 250 扫描电子显微镜进行微观形貌观察, 并利用其附带能谱仪(EDS)分析产物成分, 采用 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪及 Rigaku DMAX-RB 12KW X 射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物组成。拉伸试样除去表面腐蚀产物后, 参照国标 HB 5143-1996 进行拉伸试验。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀形貌及腐蚀产物分析

图 1 为 6061 铝合金在模拟工业-海洋大气环境不同试验周期下的宏观形貌。可以看出 6061 铝合金在不同周期发生了不同程度的点腐蚀, 表面生成了灰白色腐蚀产物, 较为均匀地附着于变为淡黄褐色的基底上, 之后随着腐蚀的加剧, 点蚀坑直径扩大, 密度变高, 灰白色腐蚀产物增多, 并转变为灰褐色, 到第 8 周期腐蚀产物基本覆盖整个基材表面, 金属光泽消失。

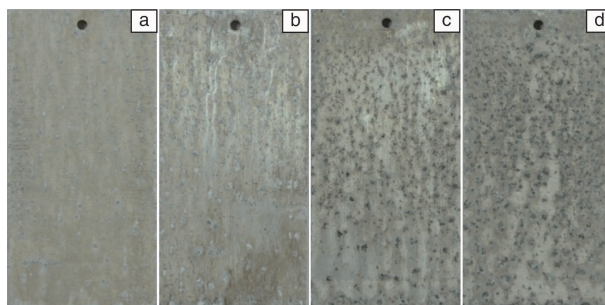


图 1 6061 铝合金在不同加速周期下的宏观腐蚀形貌: (a) 第 2 周期, (b) 第 4 周期, (c) 第 6 周期, (d) 第 8 周期

Fig. 1 Macro corrosion morphologies of 6061 aluminum alloy at different acceleration cycles: (a) the second cycle, (b) the forth cycle, (c) the sixth cycle, (d) the eighth cycle

选取局部区域进行腐蚀微观形貌观察, 结果如图 2 所示, 6061 铝合金的腐蚀是从局部点蚀开始, 腐蚀点逐渐增多, 并逐渐发展为小片状腐蚀区域, 形成龟裂状腐蚀产物, 并逐渐覆盖整个试样表面。随着腐蚀进一步加深, 片层状腐蚀区域变细变多, 出现堆积, 由于内应力, 局部区域层片开始脱落, 并再次形成龟裂区, 随着层片的细化, 表面开始出现团絮状腐蚀产物, 试样表面产物出现分层现象。该层腐蚀产物十分疏松, 且有裂纹。

图 3 为去除腐蚀产物后试样表面形貌。6061 铝合金腐蚀初期局部区域出现不规则溃疡状蚀坑, 随腐蚀时间增长, 腐蚀区域无规则地沿纵向和横向扩展, 连接成片, 局部区域有片层状剥落的现象。

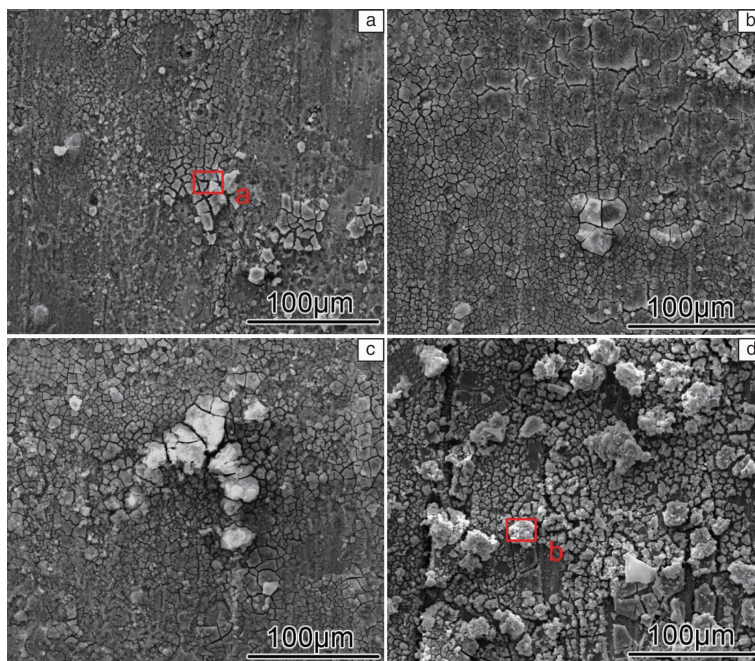


图2 6061 铝合金在不同腐蚀周期下的 SEM 照片: (a) 第2周期, (b) 第4周期, (c) 第6周期, (d) 第8周期

Fig. 2 SEM images of 6061 aluminum alloy under different corrosion cycles: (a) the second cycle, (b) the forth cycle, (c) the sixth cycle, (d) the eighth cycle

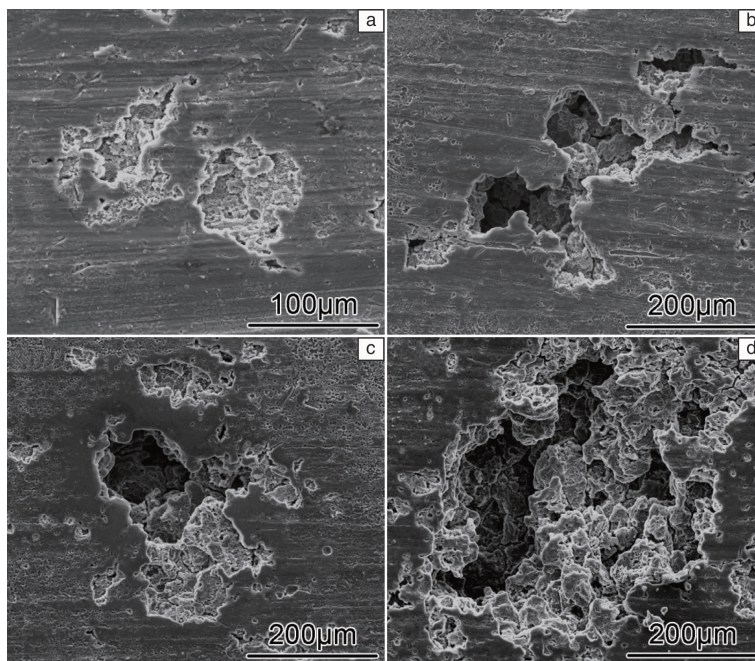


图3 6061 铝合金在不同腐蚀周期去除腐蚀产物后的 SEM 照片: (a) 第2周期, (b) 第4周期, (c) 第6周期, (d) 第8周期

Fig. 3 SEM images of 6061 aluminum alloy samples after different corrosion cycles and removal of corrosion products: (a) the second cycle, (b) the forth cycle, (c) the sixth cycle, (d) the eighth cycle

图4为6061铝合金在模拟工业-海洋环境下的腐蚀产物(图2中所示)的EDS能谱分析结果。由图4可知,6061铝合金表面的腐蚀产物主要由Al, O和S组成,具

体的元素含量列于表1中。图5为6061铝合金表面腐蚀产物的红外光谱和XRD谱。结合EDS分析结果可知,腐蚀产物由羟基氧化铝、硫酸铝以及氯化物组成。

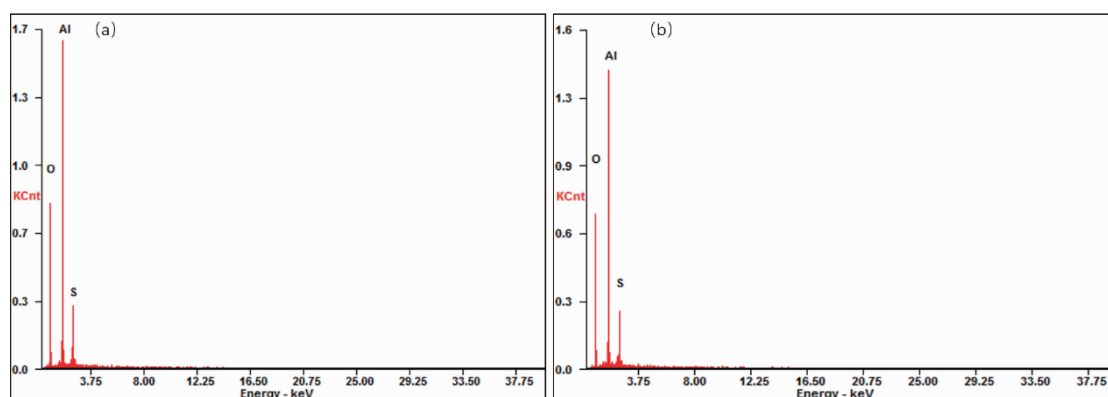


图 4 图 2 中 a 点、b 点处 6061 铝合金腐蚀产物的 EDS 能谱

Fig. 4 EDS spectra of corrosion products of point a and point b in Fig. 2 of 6061 aluminum alloy

表 1 图 2 中 a 点、b 点处 6061 铝合金腐蚀产物的元素组成

Table 1 Element contents of corrosion products of point a and point b in Fig. 2 of 6061 aluminum alloy

Points	Chemical composition ($\omega/\%$)		
	O	Al	S
a	22.90	72.26	4.85
b	47.42	40.78	11.80

以上结果表明, 6061 铝合金的主要腐蚀形式为点蚀, 在模拟工业-海洋环境中 Cl^- 对铝合金点蚀的加速作

用主要体现在其对氧化膜的破坏上; 暴露于空气中的 6061 铝合金试样在表面自然形成一层薄的致密的氧化膜, 之后在氧化膜的表面逐渐生成 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。工业-海洋环境中的 Cl^- 会在氧化膜中的缺陷处发生吸附并与氧化膜中的阳离子 (Al^{3+}) 结合形成可溶性化合物 AlCl_3 , 即为蚀坑核。由于可溶性化合物 AlCl_3 易发生水解, 又由于该环境为酸性环境, 进而溶解部分氧化膜, 产生多余金属离子 (Al^{3+})。为了维持坑内溶液电中性, 外部侵蚀性离子不断向内迁移, 又进一步促进水解反应, 如此循环, 蚀坑长大。

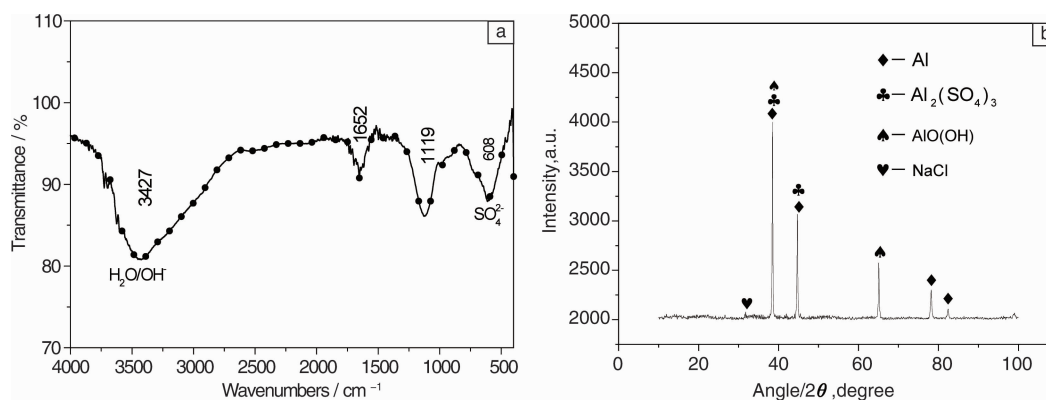
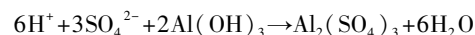
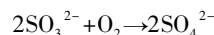
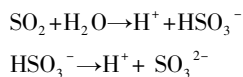


图 5 6061 铝合金试验 8 周期后表面腐蚀产物的红外光谱 (a) 和 X 射线衍射谱 (b)

Fig. 5 IR (a) and XRD (b) spectrum of surface corrosion products of 6061 aluminum alloy after testing for eight cycles

由于工业-海洋大气中含有大量 SO_2 , 其可在大气中直接氧化形成酸雨, 也可溶于薄液膜中发生系列反应生成 SO_4^{2-} 和 H^+ , 增大薄液膜酸性。因此本试验加入了少量具有强氧化性的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并调节 pH 约为 4 以模拟工业-海洋大气环境。随着腐蚀反应的加剧, 反应过程如下^[10-12]:



氧化膜表面上部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与该环境中 SO_4^{2-} 和 H^+ 作用, 生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 与上文红外光谱与 XRD 谱的结果对应。

3.2 腐蚀截面分析

图 6 为 6061 铝合金经过不同腐蚀周期后的腐蚀截面形貌。由图 6 可知, 各试样表面均有一定厚度的锈层,

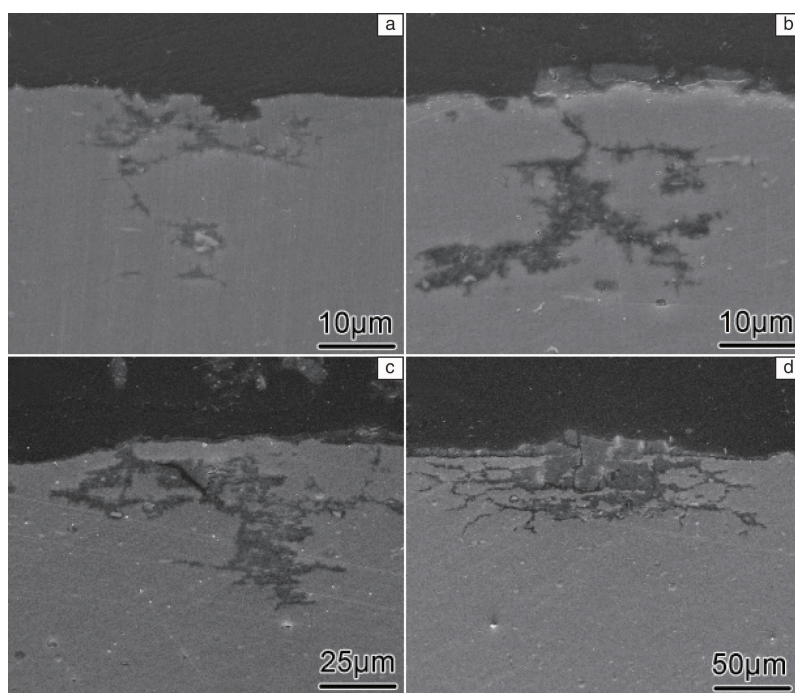


图 6 6061 铝合金在不同试验周期后腐蚀截面的 SEM 照片: (a) 第 2 周期, (b) 第 4 周期, (c) 第 6 周期, (d) 第 8 周期

Fig. 6 SEM images of corrosion sections of 6061 aluminum alloy after testing for different cycles; (a) the second cycle, (b) the forth cycle, (c) the sixth cycle, (d) the eighth cycle

可清晰地观察到腐蚀沿晶界走向延伸,表明各试样均发生了沿晶腐蚀,并且沿晶分布的腐蚀产物随着腐蚀周期的增加向晶胞内部横向扩展的趋势明显。其中试验 6 周期后,沿晶裂纹从试样表面向内部扩展至 50 μm 深处,8 周期后沿晶裂纹最深达到 80 μm 。随着沿晶腐蚀的加重,晶界附近形成大量质地疏松的腐蚀产物,当一个发生严重晶间腐蚀的晶胞正好处于试样表面时,整个晶粒可能会从试样表面脱落,发生剥蚀。

为了进一步探究腐蚀区域元素分布,对 6061 铝合金腐蚀试验 8 周期后试样的截面作电子探针显微分析(EPMA),结果如图 7 所示。对于 6061 铝合金来说,主要形成的杂质相为 Al-Fe-Si 和 Mg_2Si 相。Al-Fe-Si 相的电位约为 -200 mV,远远高于基体的电位,作为阴极相存在; Mg_2Si 相的电位约为 -1200 mV,远低于基体的电位,充当阳极,当有合适的腐蚀介质时,这些第二相与铝合金基体均构成微电偶,继而引发沿晶腐蚀。由图 7b 和 7c 发现,6061 铝合金腐蚀产物中均含有大量 Al 和 O 两种元素,并且在图 7c 中发现 O 元素在表面的腐蚀产物中含量相比沿晶腐蚀产物中稍高。图 7d 为 S 元素分布,结合 Al 和 O 的元素分布发现, S 在表面腐蚀产物中分布明显,

在对应的沿晶腐蚀区域也能观察到 S 元素的聚集,说明模拟工业-海洋大气环境中的硫化物不仅对试样表面的点蚀产生了很大的影响,对铝合金的沿晶腐蚀也有一定影响,主要是当硫化物溶于薄液膜形成硫酸根离子,随着腐蚀介质深入到晶界区域,为晶界区的微电偶腐蚀提供了有利的腐蚀介质,加速沿晶腐蚀的进行。

3.3 力学性能及断口形貌分析

对不同试验周期后的 6061 铝合金试样测试其力学性能,计算 3 个平行试样的屈服强度、抗拉强度和延伸率的平均值,数据如表 2 所示。由力学性能测试结果可知,经过不同腐蚀周期后抗拉强度和屈服强度与初始试样的差值均在 6% 范围内,表明试样的腐蚀并没有对力学性能中的强度造成明显的影响;而平均断后伸长率分别为初始试样的 97%、94%、86% 和 74%,8 个腐蚀周期后下降幅度达到 26%。铝合金力学性能的下降,文献认为可能是由于氢脆,也可能是由于晶间腐蚀引起的应力集中^[13,14]。本试验结果显示,在工业-海洋大气环境下,6061 铝合金试样表面发生点蚀和晶间腐蚀,拉伸应力在点蚀坑及晶间腐蚀裂纹处产生应力集中,形成裂纹源,并沿腐蚀晶界快速扩展而断裂,导致力学性能下降。

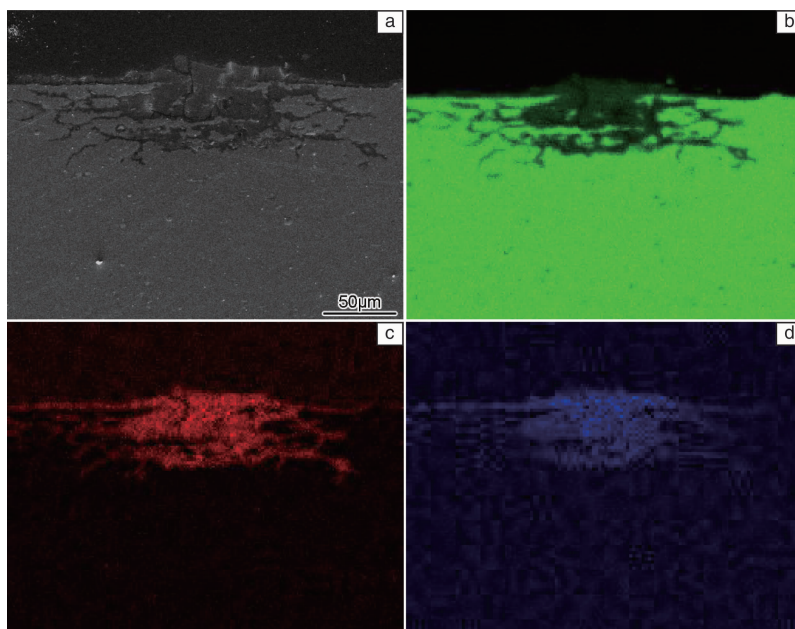


图 7 6061 铝合金在试验 8 周期后腐蚀截面主要元素的 EPMA 分析结果: (a) 截面 SEM 照片, (b) Al, (c) O, (d) S

Fig. 7 EPMA mapping of the main elements distributing on the cross section of 6061 aluminum alloy after testing for eight cycles: (a) SEM image of cross section, (b) Al, (c) O, (d) S

表 2 腐蚀试验前后 6061 铝合金试样的力学性能

Table 2 Mechanical performance for 6061 aluminum alloy before and after corrosion testing

	$\sigma_{p0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
Original sample	270	323	15.1
The second cycle	269	319	14.7
The fourth cycle	266	314	14.2
The sixth cycle	262	309	13.0
The eighth cycle	259	305	11.1

分别取原始铝合金试样的拉伸断口和 8 个腐蚀周期试验后的试样拉伸断口, 通过 SEM 观察宏观断口形貌、边缘和中心处的微观形貌, 如图 8 所示。从断口形貌可见, 原始铝合金试样(图 8a ~ 8c)的拉伸断口呈现韧性特征, 而 8 个腐蚀周期试验后的试样(图 8d ~ 8f)拉伸断口呈现明显的脆性特征。腐蚀后的试样断口边缘处微观组织如图 8e 所示, 可见明显的解理平台形貌, 几乎没有韧窝出现, 说明试样的断裂机理发生改变, 从韧性断裂转

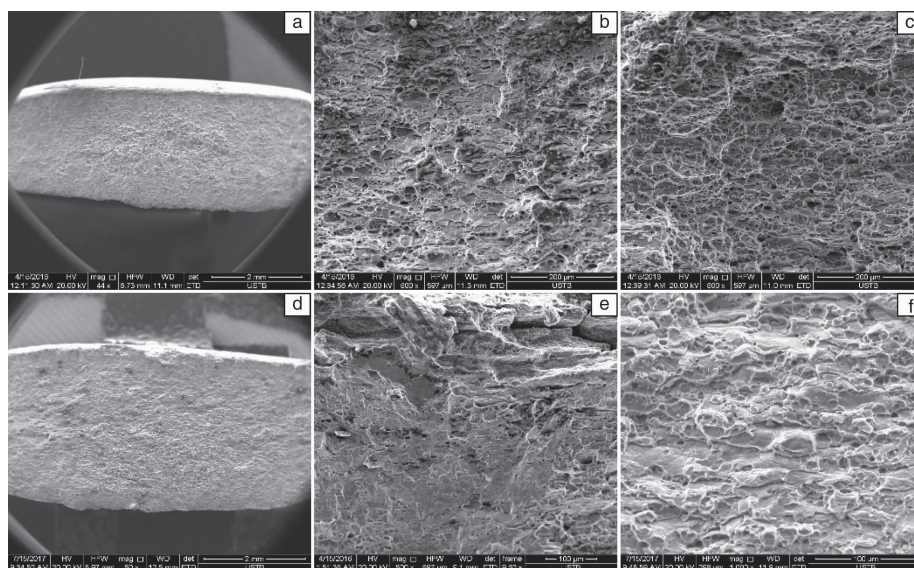


图 8 原始试样断口的宏观形貌(a)、边缘微观形貌(b)和中心微观形貌(c), 试验 8 周期后试样断口的宏观形貌(d)、边缘微观形貌(e)和中心微观形貌(f)

Fig. 8 Fracture macro morphology (a), edge morphology (b) and center morphology (c) of original sample; Fracture macro morphology (d), edge morphology (e) and center morphology (f) of sample after testing for eight cycles

变为解理脆性断裂。由图 8c、8f 对比发现,试样断口中心处微观组织也发生明显变化,随着腐蚀周期的增加,至 8 周期时仅可见少量韧窝形貌,断裂呈现明显的脆性特征。此外,在腐蚀后的试样断口边缘及中心均观察到大量的微裂纹,结合前文在试样截面观察到大量沿晶分布的质地疏松的腐蚀产物,腐蚀晶界拉伸受力时发生沿晶开裂和扩展,即可形成图中观察到的微裂纹。

4 结 论

(1) 6061 铝合金模拟加速腐蚀实验结果表明,工业-海洋大气环境腐蚀对 6061 铝合金塑性的影响比对强度的影响更大,在腐蚀 8 个周期后,试样延伸率下降幅度达 26%,断裂机理发生改变,点蚀和沿晶腐蚀导致其韧性断裂转变为解理脆性断裂。

(2) 在模拟工业-海洋大气环境下,6061 铝合金的腐蚀由点蚀引起,随腐蚀时间增长,腐蚀点增多,腐蚀区域不规则地沿纵向和横向扩展,连接成片,形成龟裂状腐蚀产物;同时,试样表面发生沿晶腐蚀,随腐蚀时间增长,沿晶腐蚀深度增加,8 个周期后最深达到 80 μm 。

(3) 模拟工业-海洋大气环境中的硫化物对铝合金的腐蚀影响显著,不仅对试样表面的点蚀产生很大影响,而且硫酸根离子会随着腐蚀介质深入晶界,加速沿晶腐蚀。

参考文献 References

- [1] Sun Feilong(孙飞龙), Li Xiaogang(李晓刚), Lu Lin(卢琳), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1219-1226.
- [2] Zhang Xinming(张新明), Deng Yunlai(邓运来), Zhang Yong(张勇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(3): 257-271.
- [3] Varma S K, Andrews S, Vasquez G, et al. *Journal of Materials Engineering & Performance* [J], 1999, 8(1): 98-102.
- [4] Han Dongrui(韩东锐), Zhang Bo(张波), Ou Jiakai(欧家才), et al. *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2010, 7(2): 29-31.
- [5] Pan Daozhao(潘道召), Wang Zhixiu(王芝秀), Li Hai(李海), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(3): 435-441.
- [6] Li Hai(李海), Pan Daozhao(潘道召), Wang Zhixiu(王芝秀), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(4): 494-499.
- [7] Zhao Yong(赵勇), Fu Juan(付娟), Zhang Peilei(张培磊), et al. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition)*(江苏科技大学学报(自然科学版))[J], 2006, 20(1): 90-94.
- [8] Narsimhachary D, Bathe R N, Dutta M J, et al. *Lasers in Engineering* [J], 2016, 33(1-3): 53-66.
- [9] Sun Z H, Zhang N, Cai J P, et al. *Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica* [J], 2008, 29(3): 746-751.
- [10] Xiang Y, Wang Z, Xu C, et al. *Journal of Supercritical Fluids* [J], 2011, 58(2): 286-294.
- [11] Elola A S, Otero T F, Porro A. *Corrosion* [J], 1992, (48): 854-863.
- [12] Rosa V, Diana D, Blanca M R. *Corrosion Science* [J], 2006, 48(10): 2882-2900.
- [13] Alexopoulos N D, Papanikos P. *Materials Science & Engineering A* [J], 2008, 498(1): 248-257.
- [14] Alexopoulos N D. *Materials Science & Engineering A* [J], 2009, 520(1): 40-48.

(编辑 惠 琼)