

引用格式:宗立君,吴亚平,樊志彬,等.1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J].材料工程,2025,53(12):239-249.

ZONG Lijun, WU Yaping, FAN Zhibin, et al. Corrosion behavior of 1070A and 6063 aluminum alloys in simulated marine atmospheric environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(12): 239-249.

1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋 大气环境中的腐蚀行为

Corrosion behavior of 1070A and 6063
aluminum alloys in simulated marine
atmospheric environment

宗立君^{1,2*}, 吴亚平^{1,2}, 樊志彬^{1,2}, 陈昊³, 周学杰³

(1 国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002; 2 山东省智能
电网技术创新中心, 济南 250002; 3 中国机械总院集团武汉
材料保护研究所有限公司, 武汉 430030)

ZONG Lijun^{1,2*}, WU Yaping^{1,2}, FAN Zhibin^{1,2},
CHEN Hao³, ZHOU Xuejie³

(1 State Grid Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002,
China; 2 Shandong Smart Grid Technology Innovation Center, Jinan
250002, China; 3 China Academy of Machinery Wuhan Research
Institute of Materials Protection Co., Ltd., Wuhan 430030, China)

摘要:为研究 1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为及差异,通过室内循环盐雾实验模拟 1070A 和 6063 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀过程。利用超景深显微镜、X 射线衍射仪分别观察分析了 1070A 与 6063 铝合金的腐蚀形貌、点蚀缺陷参数及腐蚀产物的演变,通过腐蚀动力学手段分析了 2 种铝合金的腐蚀失重变化,并采用电化学阻抗与极化曲线分析了 2 种铝合金腐蚀行为的差异。实验结果表明,1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的主要腐蚀形式为点蚀,随着腐蚀时间的延长,平均点蚀坑深、最大点蚀坑深与点蚀密度逐渐增大。1070A 与 6063 铝合金在腐蚀实验初期具有相似的腐蚀行为,然而 6063 铝合金在腐蚀后期点蚀坑深与点蚀密度值成倍增大,这是由于 1070A 试样表面生成了更加稳定、耐蚀性较好的腐蚀产物层,腐蚀进展缓慢,而 6063 铝合金表面腐蚀层在腐蚀后期再次开裂,导致 6063 铝合金的腐蚀程度严重加剧。1070A 与 6063 铝合金的腐蚀失重与腐蚀时间均呈幂指数关系。结合电化学阻抗谱与极化曲线的分析,证实了 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中更易发生腐蚀,相比 1070A 铝具有更高的腐蚀程度。

关键词:1070A 铝合金;6063 铝合金;大气腐蚀;点蚀;电化学阻抗

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000799 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000799

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)12-0239-11

Abstract: To study the corrosion behavior and differences between 1070A and 6063 aluminum alloys in simulated marine atmospheric environments, the corrosion processes of 1070A and 6063 aluminum alloys in marine atmospheric environments are simulated by indoor cyclic salt spray experiments. The corrosion morphology, pitting parameters and the corrosion products of the 1070A and 6063 aluminum alloys are observed and detected by ultra-depth-of-field microscope and X-ray diffractometer respectively. The corrosion mass loss of 1070A and 6063 aluminum alloys is analyzed by corrosion kinetics methods. The differences of corrosion behaviors between the 1070A and 6063 aluminum alloys are analyzed by electrochemical impedance and polarization curves. The test results show that pitting corrosion is the main corrosion form on 1070A and 6063 aluminum alloys in the simulated marine atmospheric environment. With the extension of corrosion time, the average pitting depth, the maximum pitting depth and the pitting density gradually increase. The corrosion behaviors of 1070A and 6063 aluminum alloys are similar in the

early stage of corrosion test. However, the pitting depth and pitting density of 6063 aluminum alloy doubled in the later corrosion stage, which is due to the re-cracking of the surface corrosion layer, resulting in a serious increase in the corrosion degree of 6063 aluminum alloy. What's more, the corrosion mass loss and corrosion time of both 1070A and 6063 aluminum alloys show a power exponential relationship. Combined with the analysis of electrochemical impedance spectra and polarization curves, it is confirmed that the 6063 aluminum alloy is more susceptible to corrosion in simulated marine atmospheric environments, with a higher degree of corrosion compared to 1070A aluminum.

Key words: 1070A aluminium alloy; 6063 aluminium alloy; atmospheric corrosion; pitting corrosion; electrochemical impedance

纯铝及铝合金由于其成本低、密度小、导电导热性能好、易加工等优点,被广泛应用于电工行业的中高压架空线缆导体以及变电站用导电连接件等^[1-3]。而且由于铝及铝合金表面覆有一层致密的氧化膜,具有良好的耐蚀性,通常直接裸露应用于大气环境中,如架空导线、接续金具、耐张线夹等部件。铝及铝合金导体构件暴露于大气环境中的使用比例较高,长期遭受着大气环境腐蚀^[4-5]。通常情况下,铝及铝合金导体构件具有良好的耐蚀性,然而其在高腐蚀性大气如海洋大气、工业大气等恶劣环境中仍会发生明显腐蚀^[6-8],造成铝导体构件的有效导通面积减小,接触电阻增大,极易引发导线断股、接头温升等故障,带来巨大损失。因此,亟待对纯铝及铝合金导体材料在模拟海洋大气环境下的腐蚀行为进行研究。

1XXX系列铝具有优异的导电性,被广泛应用于架空导线等导流部件,而6XXX系列铝合金由于具有中等抗拉强度,导电性能较好,通常被用于对力学性能要求较高的管母线等导体构件^[9-12]。近年来,许多学者开展了对于1XXX系列纯铝和6XXX系列铝合金在大气环境中腐蚀行为的相关研究。周和荣等^[13]采用扫描电化学显微镜研究了1060纯铝在模拟海洋大气环境中的初期腐蚀行为,结果表明,1060纯铝表面腐蚀主要是因为金属间化合物和铝基体间存在腐蚀电位差。周育红等^[14]采用电化学实验、浸泡实验和扫描电子显微镜,研究了工业纯铝在模拟海水环境中的腐蚀电化学行为,结果表明,Cl⁻导致了纯铝的腐蚀。赵天亮等^[15]采用浸泡实验、电化学实验等手段研究了6063铝合金在低电导率乙二醇冷却液中的腐蚀行为,结果表明,高含量的Mg和适量的Mn有助于铝合金的耐蚀性。王雨顺等^[16]采用扫描电镜、能谱等手段研究

了6063铝合金在阳极氧化过程中的点蚀行为,结果表明,基体中的游离态Si、金属间化合物、过量的Zn导致了铝合金的点蚀。Liang等^[17]利用扫描电镜等手段观察了6060铝合金暴露于距太平洋17 km港口处2年时间的点蚀形貌,发现6060铝合金在海水浸泡区腐蚀最为严重,最大点蚀坑深度大于2 mm,点蚀坑形貌复杂多样。目前国内外的研究多针对于单一1XXX系铝或6XXX系铝合金的腐蚀行为,而对于1070A铝和6063合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为以及腐蚀后力学性能的对比研究鲜见报道,故亟待开展相关研究。

本工作以1070A铝与6063铝合金为研究对象,采用循环盐雾腐蚀实验模拟海洋大气环境,结合形貌分析、腐蚀产物检测、电化学分析等方法探究了2种铝合金导体材料腐蚀行为的差异性,并讨论了导致差异的原因,掌握了2种铝导体材料在海洋大气环境下腐蚀特征规律,为铝导体材料腐蚀寿命的预测提供理论依据,同时给电工用铝的防腐选材提供指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

以1070A铝和6063铝合金为实验材料,2种试样原始状态均为冷轧后得到的长板,使用剪切工艺将试样切割成所需的尺寸,各试样的元素成分经火花直读光谱法测得结果见表1。盐雾实验试样尺寸为100 mm×50 mm,表面均使用机加工打磨至表面粗糙度 $R_a=1.25\ \mu\text{m}$,以避免 R_a 对试样腐蚀行为的影响。实验前需彻底清洗试样,先用无水乙醇将试样表面擦洗2遍去掉油污,再用去离子水清洗,冷风吹干置于干燥器

表1 1070A铝与6063铝合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of 1070A and 6063 Al alloys (mass fraction/%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
1070A	0-0.10	0-0.20	0-0.1	0.05	0.03	0.03	0.04		Bal.
6063	0.20-0.60	0.35	0.10	0.10	0.45-0.90	0.10	0.10	0.10	Bal.

中 24 h, 采用精度为 0.1 mg 的天平称取质量。采用环氧树脂封装 10 mm×10 mm 的试样进行电化学实验。

1.2 实验方法

根据电工用铝在沿海地区里的实际使用环境分析, 结合海洋环境特征和主要环境因素, 在实验室采用循环盐雾实验模拟 1070A 铝和 6063 铝合金在海洋大气环境的腐蚀行为。依据 GB/T 20854—2007 开展循环盐雾实验, 实验设备为 Q-FOG 腐蚀实验箱。实验设置每 8 h 为 1 个循环过程, 每个循环共分 3 个阶段。第 1 阶段: 2 h 盐雾, NaCl 溶液 5% (质量分数, pH 值为 7.0), 温度为 (35±1) °C; 第 2 阶段: 4 h 干燥, 温度为 (60±2) °C, RH<30%; 第 3 阶段: 潮湿 2 h, 温度 (50±1) °C, RH>95%。

实验周期为 250、500、750、1000 h。每个实验周期结束后取样, 每周期取 3 个平行试样观察微观形貌, 并计算腐蚀失重。使用去离子水冲洗试样, 吹干后拍摄试样宏观腐蚀形貌。根据 GB/T 16545—2015 进行试样表面腐蚀产物的清除, 采用化学清洗方法清除腐蚀产物, 将腐蚀铝试样置于 25 °C 的浓硝酸 (HNO₃, ρ=1.42 g/mL) 除锈液中 1~2 min 进行除锈, 除锈后使用去离子水洗净、吹干后称重, 并计算腐蚀失重。

1.3 检测方法

利用失重法计算铝合金的腐蚀失重, 计算式为式(1)。

$$W = \frac{m_0 - m_d}{S} \quad (1)$$

式中: W 为除锈后腐蚀失重, g/cm²; m_0 为试样初始质量; S 为试样腐蚀面积; m_d 为除锈后质量。最终腐蚀失重为 3 个平行试样计算结果的平均值。

利用 VHX-2000 超景深显微镜拍摄微观腐蚀形貌, 对每周期取出的 3 片平行试样且在每片试样表面取 10 个点进行点蚀坑参数的测试, 统计分析点蚀数据, 得到不同腐蚀周期的平均点蚀坑深, 最大点蚀坑深及点蚀密度。采用 JINCAx-actSN 57014 型能谱仪对试样表面腐蚀产物进行分析。

采用经典的三电极体系对试样进行电化学实验, 电化学工作站为普林斯顿 2273 型, 采用饱和甘汞电极为参比电极、石墨电极为辅助电极、试样为工作电极。分别对试样材料在 NaCl 溶液中进行电化学实验, 实验内容包括开路电位实验、动电位极化曲线实验以及电化学阻抗实验。实验温度为室温, 在极化曲线、电化学阻抗、循环极化曲线实验前先将试样在开路电位下稳定 20 min。极化曲线实验的扫描电位设置范围为 -0.5~+1.0 V (相对于开路电位), 扫描速率为 0.3333 mV·s⁻¹; 电化学阻抗实验的频率设置范围为 100 kHz~10 MHz, 扰动电压为 5 mV。

2 结果与分析

2.1 腐蚀形貌

图 1 为 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中分别腐蚀 0、250、500、750、1000 h 后的宏观形貌图。未腐蚀 1070A 与 6063 铝合金表面呈现出明显的金属光泽。根据宏观形貌照片可知, 随着循环腐蚀时间的延长, 1070A 铝仅表现为表面金属光泽度的下降, 并未观察到其他明显腐蚀现象。而腐蚀后 6063 铝合金表面出现轻微弥散分布的白锈, 且随着腐蚀时间的延长, 白锈比例增加。通过对比宏观形貌可以发现, 相比 1070A 纯铝来说, 6063 铝合金的腐蚀倾向性更加明显, 腐蚀程度更高, 而且, 从零星分布的白锈可以看出, 铝合金材料在模拟海洋大气环境中的腐蚀形式主要为局部腐蚀。

图 2 和图 3 分别为 1070A 与 6063 铝合金试样在模拟海洋大气环境中的微观腐蚀形貌。通过观察 1070A (图 2(a-1)) 与 6063 (图 3(a-1)) 铝合金试样的二维微观形貌可知, 未腐蚀 1070A 和 6063 铝合金表面比较洁净, 存在明显的加工流线痕迹, 图 2(a-2) 与图 3(a-2) 所示的三维形貌也证实了未腐蚀试样表面比较平整, 没有明显的凸起或凹坑存在。经过 1000 h 循环盐雾实验后, 1070A 铝合金试样表面出现少量锈点, 如图 2(b-1), (b-2) 所示。而对于表面出现大片白锈的 6063 铝合金试样, 可明显观察到点状腐蚀坑的存在, 而且腐蚀坑的数量明显多于 1070A 铝合金, 并且尺寸明显增大, 如图 3(b-1), (b-2) 所示。通过观察 1070A 与 6063 铝合金的微观腐蚀形貌可知, 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀形式从微观层面上显著表现为点蚀, 表面出现大量的点蚀坑, 其中 6063 铝合金腐蚀试样上尺寸较大的点蚀坑直径尺寸可达到 50 μm 左右。

利用超景深显微镜对点蚀坑参数进行统计分析, 从而进一步掌握 1070A 与 6063 铝合金试样点蚀坑的发展变化规律, 并对 2 种铝合金的点蚀发展情况进行量化对比。表 2 为 1070A 和 6063 铝合金试样在模拟海洋大气环境中不同腐蚀实验周期表面点蚀坑深度与点蚀密度的统计分析数据。由表 2 结果可知, 随着腐蚀时间的延长, 1070A 与 6063 铝合金试样表面点蚀坑的平均深度和最大点蚀坑深度均呈现逐渐增大的趋势。其中 1070A 铝试样的平均点蚀坑深度与最大点蚀深度在 0~500 h 增大速度很快, 到 500 h 后增大缓慢; 由点蚀密度值可以看出, 1070A 铝由 0~250 h 出现明显增多的锈点, 在 500~750 h 锈点数量稍微增多, 而在 250~500 h 以及 750~1000 h 的实验周期内, 1070A 铝的点蚀密度并没有明显变化。而 6063 铝合金试样

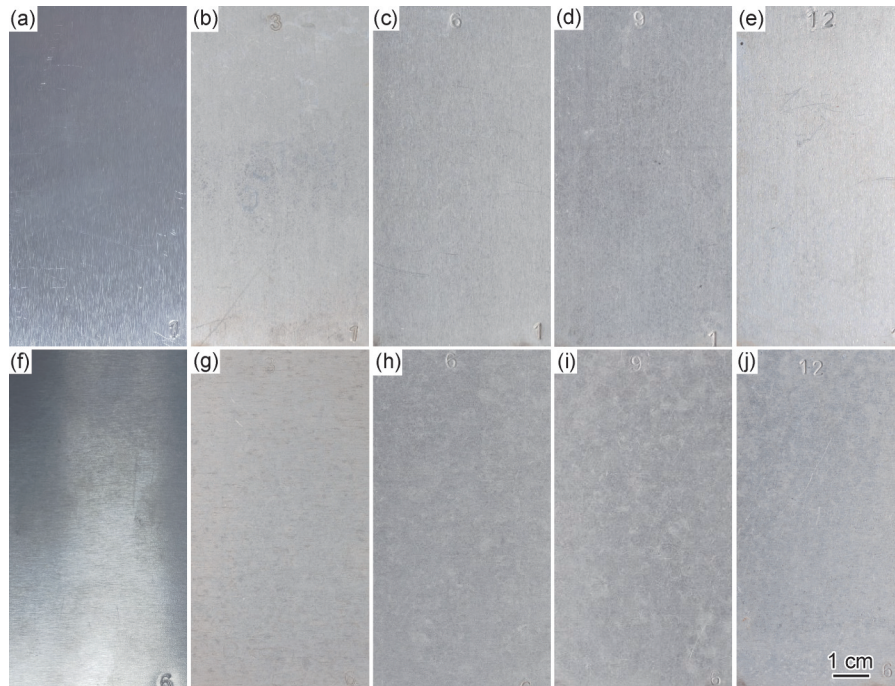


图1 1070A与6063铝合金在模拟海洋大气环境中不同腐蚀周期的宏观形貌

(a)~(e)1070A 铝合金腐蚀0、250、500、750、1000 h; (f)~(j)6063 铝合金腐蚀0、250、500、750、1000 h

Fig.1 Macroscopic morphologies of 1070A and 6063 aluminum alloy with different corrosion cycles in simulated marine atmospheric environment
(a)-(e)1070A aluminium alloys after corrosion for 0, 250, 500, 750, 1000 h; (f)-(j)6063 aluminium alloys after corrosion for 0, 250, 500, 750, 1000 h

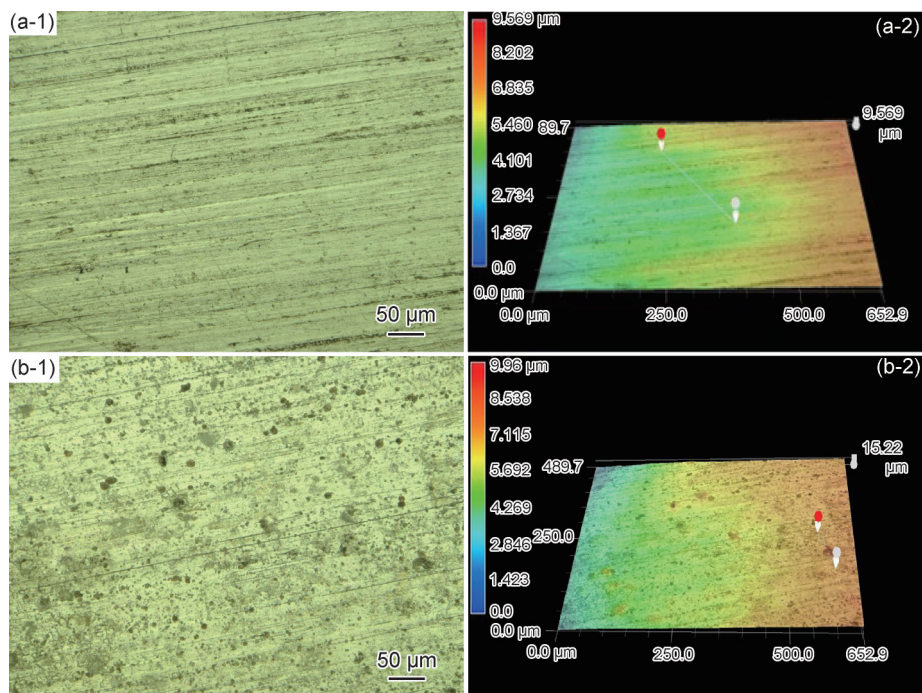


图2 1070A 铝合金在模拟海洋大气环境中的微观腐蚀二维(1)和三维(2)形貌

(a)未腐蚀;(b)腐蚀1000 h

Fig.2 Microscopic corrosion morphologies of 2D(1) and 3D(2) of 1070A aluminium alloy in simulated marine atmospheric environment
(a)original; (b)after corrosion for 1000 h

的平均点蚀坑深度与最大点蚀坑深度在250~750 h周期内增长速度较慢,在750~1000 h周期内,最大点蚀坑深呈现剧增现象,随着实验进行至1000 h后,最大

点蚀坑深增长至28.17 μm ;6063 铝合金的点蚀密度值与点蚀坑深变化趋势相同,即使到了实验后期,6063 铝合金的点蚀密度值也呈现快速增大的趋势。通过

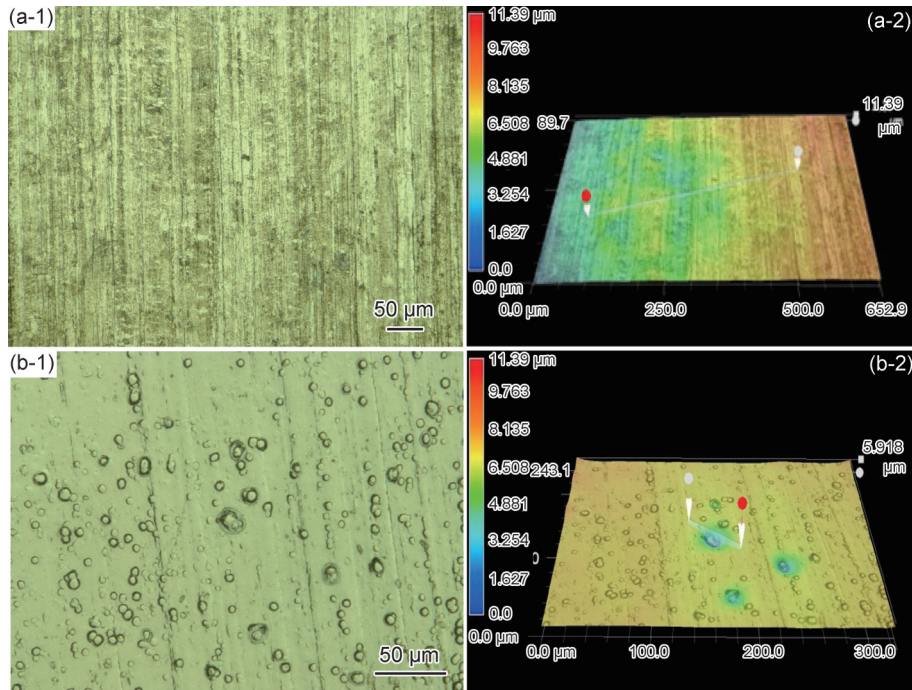


图3 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的微观腐蚀二维(1)和三维(2)形貌
(a)未腐蚀;(b)腐蚀1000 h

Fig.3 Microscopic corrosion morphologies of 2D(1) and 3D(2) of 6063 aluminium alloy in simulated marine atmospheric environment
(a)original;(b)after corrosion for 1000 h

表 2 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中不同腐蚀周期的点蚀统计数据

Table 2 Pitting corrosion statistical data of 1070A and 6063 aluminum alloys at different corrosion cycles in simulated marine atmospheric environment

Specimen	Test time/h	Average pitting depth/ μm	Maximum pitting depth/ μm	Pitting density/ cm^2
1070A	250	2.5104	4.976	2×10^3
	500	3.8043	8.379	2×10^3
	750	4.9412	8.490	1×10^4
	1000	4.9647	9.849	1×10^4
6063	250	6.1956	8.877	1×10^4
	500	6.9088	9.055	1×10^4
	750	7.3656	9.922	5×10^4
	1000	17.7556	28.170	1×10^5

对比 2 种铝合金的点蚀数据,可以看出,在腐蚀实验各个阶段 6063 铝合金的平均点蚀坑深度及点蚀坑密度均大于 1070A 纯铝试样,这说明 6063 铝合金的腐蚀程度高于同周期的 1070A 纯铝试样。点蚀统计数据表明,6063 铝合金相比 1070A 铝呈现出更加严重的腐蚀程度,其腐蚀发展速度在实验初期增长较小,随着腐蚀时间的延长,腐蚀速度明显增大;而 1070A 纯铝的腐蚀现象在初期增长明显,且随着腐蚀时间的延长增长速度减缓。

2.2 腐蚀产物分析

图 4 为 1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中腐蚀 1000 h 腐蚀产物的扫描电镜图谱和 EDS 能谱图。由图 4(a-1),(b-1)可见,2 种试样经过 1000 h

的盐雾实验后表面均形成了层片状且有开裂现象的腐蚀产物,对比 2 种试样可见,6063 铝合金表面腐蚀产物堆积明显更厚且开裂程度更大。同时对试样表面腐蚀产物进行 EDS 能谱分析(图 4(a-2),(b-2)),根据检测得到腐蚀产物元素组成。EDS 能谱测试结果表明:1070A 铝试样表面腐蚀产物由 Al 和 O 组成,主要为铝氧化物;6063 试样表面腐蚀产物主要为 Al、O,以及少量的 Mg 元素,由于在腐蚀环境中 6063 铝合金表面的钝化膜被溶解,使得少量的 Mg 沉积在腐蚀产物中。

图 5 为 1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中腐蚀 1000 h 腐蚀产物的 XRD 图谱。1070A 和 6063 铝合金的 XRD 图谱中存在大量 Al 衍射峰,这是

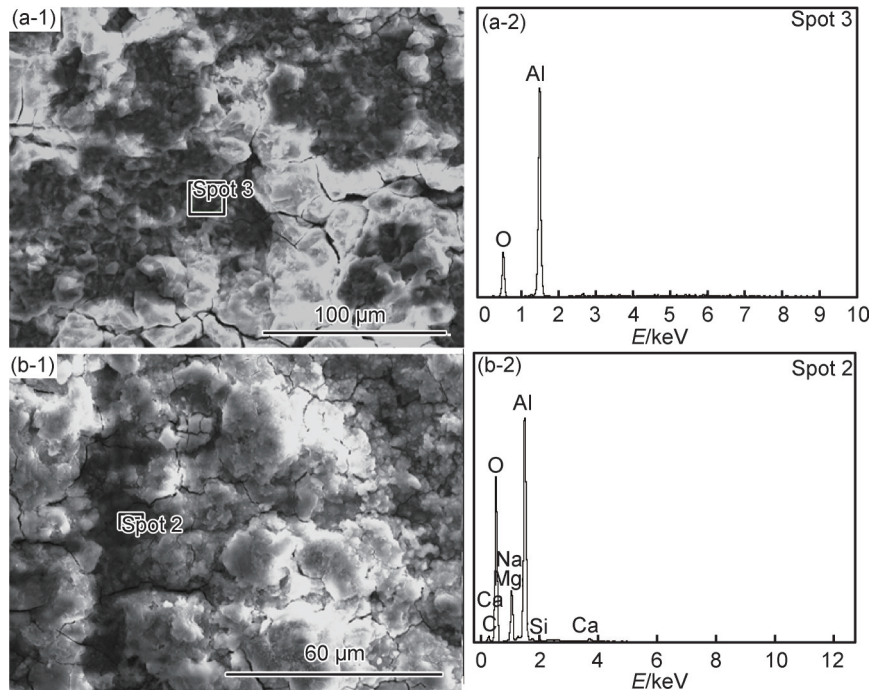


图4 1070A铝和6063铝合金在模拟海洋大气环境中腐蚀1000 h腐蚀产物的扫描电镜(1)和能谱图(2)
(a)1070A;(b)6063

Fig.4 Scanning electron microscopy(1) and EDS spectra(2) of corrosion products of 1070A and 6063 in simulated marine atmospheric environment aluminum alloy corroded in simulated marine atmospheric environment for 1000 h (a)1070A;(b)6063

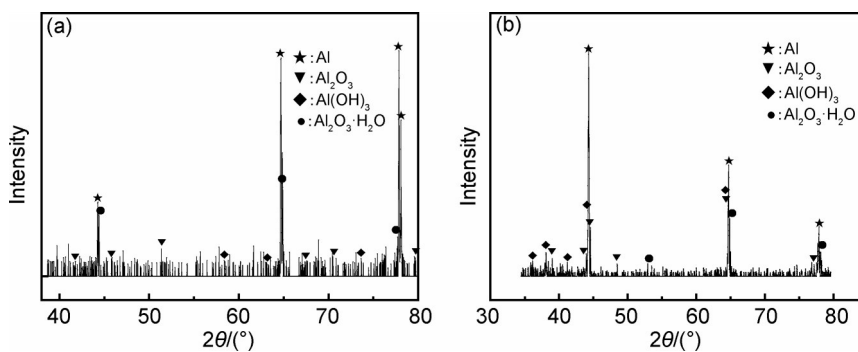


图5 1070A(a)和6063铝合金(b)在模拟海洋大气环境中腐蚀1000 h腐蚀产物的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of corrosion products for 1070A(a) and 6063 aluminum alloy (b) after corrosion for 1000 h in simulated marine atmospheric environment

由于腐蚀产物层较薄,X射线穿透到铝基体产生的衍射峰。此外,还可以观察到腐蚀产物物相主要为Al的氧化物,包括 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等。由于铝与氧之间具有较强的亲和性,当铝与空气接触时,便会在表面形成一层 Al_2O_3 钝化膜,该薄膜在有水存在的环境中会发生转化,形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,因而Al的氧化物物相是基体Al与腐蚀介质发生电化学反应生成的。对比1070A和6063铝合金试样的XRD图谱可知,1070A铝的腐蚀产物衍射峰细窄,强度极弱,而且 Al_2O_3 占据较多主峰位置。而6063铝合金试样的腐蚀产物衍射峰显出一定的宽度,且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 占据较多主峰位置。这表明1070A铝合金

表面 Al_2O_3 钝化膜仍然处于较完整状态,对铝基体起着保护作用。而6063铝合金试样表面的腐蚀产物数量更多,腐蚀程度相对更严重,此结果与宏观腐蚀形貌变化规律的分析结果相一致。

2.3 腐蚀动力学

对模拟海洋大气环境中各实验周期腐蚀后的1070A与6063铝合金进行除锈处理,考察2种铝合金的腐蚀失重,通过腐蚀动力学对比分析1070A与6063铝合金的腐蚀行为。图6为1070A与6063铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀动力学曲线,图中的数据点分别为1070A与6063铝合金试样在各实验周期去除腐蚀产物后的腐蚀失重值。由图中可以看出,

1070A 铝的腐蚀失重明显小于 6063 铝合金。此外,在 0~750 h 周期内 1070A 铝的腐蚀失重随实验时间延长而逐渐增大,到 750 h 之后腐蚀失重逐渐减缓;对于 6063 铝合金,其腐蚀失重随实验时间的延长而不断增大。

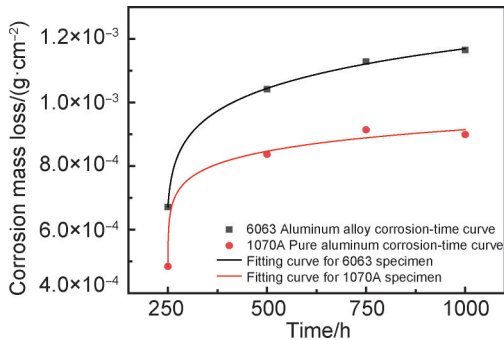


图 6 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀动力学曲线
Fig.6 Corrosion kinetic curves of 1070A and 6063 aluminium alloys in simulated marine atmospheric environment

将图 6 中的数据点进行幂函数拟合,得到 1070A 与 6063 铝合金的腐蚀失重幂函数分别如式(2), (3) 所示。

$$W_{1070A} = 5.7425 \times 10^{-4} (t - 249.91226)^{0.0703} \quad (2)$$

$$W_{6063} = 5.87987 \times 10^{-4} (t - 246.44255)^{0.10377} \quad (3)$$

式中: W 为腐蚀失重, g/cm^2 ; t 为腐蚀时间, h 。

由拟合后的结果可知,1070A 与 6063 铝合金的腐蚀失重的幂函数指数均小于 1,这表明腐蚀产物的生成对铝合金试样本身具有一定的保护性,可以阻止铝合金试样的进一步腐蚀^[18-20]。根据图 6 的曲线图可

知,6063 铝合金试样的腐蚀失重曲线中每两点之间的斜率均比 1070A 铝试样的高,这说明 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀速率高于 1070A 铝试样,且同周期内腐蚀质量损失值高于 1070A 试样,此结果与腐蚀形貌、腐蚀产物分析结果相一致。

2.4 电化学实验分析

图 7 所示为 1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中各实验周期的电化学阻抗 Nyquist 图。图谱中出现的容抗弧半径的大小表明了耐蚀性的强弱,从而反映出材料表面腐蚀产物对基体的保护性。根据图谱可知,1070A 铝试样在高坪区呈现明显的容抗弧,且在 250 h 时的试样容抗弧半径大于未腐蚀原始样,这表明在腐蚀初期,1070A 表面产生的氧化物对基体具有保护性;从 250~500 h,1070A 铝的容抗弧明显下降,表明该阶段试样表面氧化物稳定性、致密性下降,导致腐蚀产物的保护性减弱。到 750 h 后,容抗弧半径再次增大,说明随实验时间的延长 1070A 铝表面氧化物层再次变得致密稳定,且实验时间延长至 1000 h 时,腐蚀产物层仍保持致密,具有较好的保护性。对于 6063 铝合金试样,其容抗弧在 250 h 时半径比原始样大,500 h 时容抗弧半径减小,而后 750 h 时容抗弧半径增大,1000 h 时容抗弧半径再次减小,表明在腐蚀初期 6063 铝合金表现出与 1070A 铝相似的腐蚀行为,但到 750~1000 h 期间,6063 铝合金表面氧化物层未能维持保护性,使得其腐蚀程度较 1070A 铝更大,容抗弧半径大小的变化反映出 1070A 铝和 6063 铝合金表面腐蚀产物层经历了“致密→局部开裂→增厚致密”的过程且不断重复此过程^[21-23]。

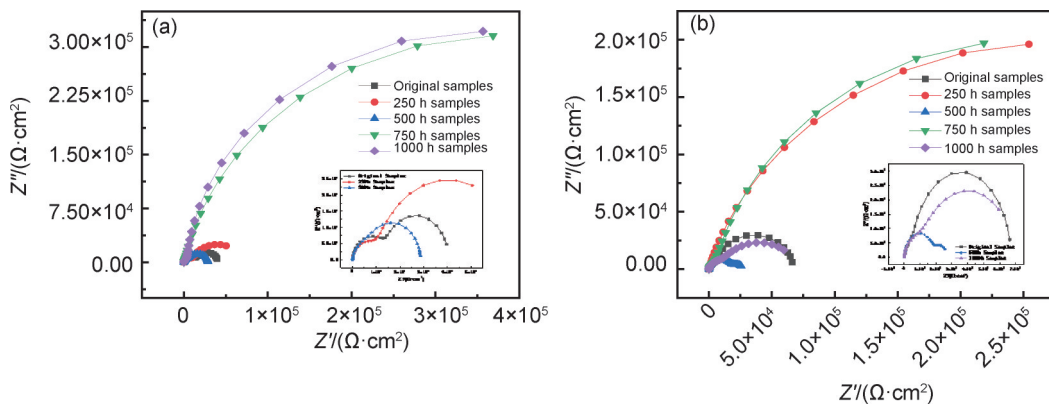


图 7 1070A(a)与 6063 铝合金(b)在模拟海洋大气环境中的电化学阻抗 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist plots of 1070A(b) and 6063 aluminium alloys(b) in simulated marine atmospheric environment

根据 Nyquist 图分析可知,1070A 与 6063 铝合金的阻抗谱具有 2 个时间常数,因而采用如图 8 所示的等效电路图进行拟合,拟合得到的数据如表 3 所示。其中, R_s 为电解质电阻, R_f 为氧化层电阻, Q_1 为氧化层

电容, R_i 为氧化膜-基体界面电荷转移电阻, Q_2 为双电层电容。当电化学阻抗的频率 ω 趋近于 0 时^[24-26],定义试样的保护电阻 $R_p = R_f + R_i$,而保护电阻的值越大表明试样的耐蚀性越好。

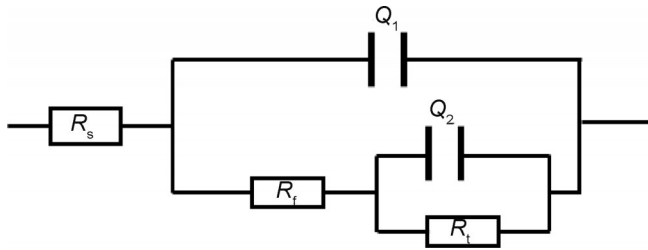


图8 等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit diagram

由表3数据可知,随着腐蚀时间的延长,1070A铝的保护电阻 R_p 变化趋势为“增大→减小→增大”,表明1070A铝表面氧化层的保护性能先增强后减弱再增

强,此结果与试样容抗弧变化趋势一致;6063铝合金的保护电阻 R_p 随腐蚀时间的变化趋势为“增大→减小→增大→减小”,由此表明6063铝合金表面氧化层的保护性先增强后变弱,而后再增强再变弱,此结果与其试样容抗弧的变化趋势一致。对比1070A和6063铝合金的电化学阻抗结果可知,1070A试样表面氧化层具有更好的稳定性和耐蚀性,主要是因为6063铝合金中添加了Mg、Si等合金元素,当添加合金元素过多时,导致铝基体电位差增大,耐蚀性下降明显。而且当其发生腐蚀后,腐蚀产物更加多样,表面氧化层的连续性与致密性受到破坏,进而导致腐蚀产物本身的保护性下降。

表3 1070A与6063铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀等效电路拟合数据

Table 3 Equivalent circuit fitting data for 1070A and 6063 aluminium alloys in simulated marine atmospheric environment

Sample	Test time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1070A	0	31.87	1.610×10^4	7.295×10^{-4}	0.9210	2.440×10^4	1.065×10^{-4}	0.9979	4.05×10^4
	250	49.67	1.226×10^4	1.238×10^{-5}	0.9007	5.848×10^4	1.105×10^{-4}	0.8596	7.07×10^4
	500	60.55	1.295×10^4	1.040×10^{-5}	0.9163	1.577×10^4	2.827×10^{-5}	0.9786	2.87×10^4
	750	34.15	4.837×10^3	8.258×10^{-6}	0.9321	7.639×10^5	7.542×10^{-6}	0.8318	7.69×10^5
	1000	39.01	1.279×10^4	1.019×10^{-5}	0.8946	7.018×10^5	9.071×10^{-6}	0.9974	7.15×10^5
6063	0	61.77	1.347×10^4	9.567×10^{-6}	0.9176	5.390×10^4	1.544×10^{-5}	0.9985	6.74×10^4
	250	39.16	8.378×10^2	8.332×10^{-6}	0.9439	5.482×10^5	1.068×10^{-5}	0.7275	5.49×10^5
	500	31.19	1.908×10^4	8.630×10^{-6}	0.9041	8.222×10^3	4.976×10^{-4}	0.8428	2.73×10^4
	750	31.12	1.278×10^4	1.060×10^{-5}	0.9017	4.899×10^4	1.568×10^{-5}	0.8356	5.03×10^5
	1000	48.96	1.482×10^4	1.128×10^{-5}	0.9094	5.633×10^4	5.551×10^{-5}	0.7971	7.12×10^4

图9所示为1070A和6063铝合金在模拟海洋大气环境中的极化曲线图。根据图9(a)极化曲线可以看出,随腐蚀时间的延长,1070A铝在250h时试样极化曲线向右上方移动,500h时极化曲线向右下方移动,当腐蚀时间至750h时,极化曲线向左上方移动,至1000h时极化曲线向左下方移动。对于6063铝合金,其极化曲线的变化情况为:250h时试样极化曲线

向右上方移动→500h时试样极化曲线向右下方移动→750h时试样极化曲线向右上方移动→1000h时试样极化曲线向右下方移动。

极化曲线测试试样为带锈试样,其表面不平整,在电解质溶液中溶解氧的作用下,表面发生微小钝化和破裂的过程,导致电流过载致使极化曲线呈现噪声现象。通过PowerSuite软件对极化曲线数据进行拟

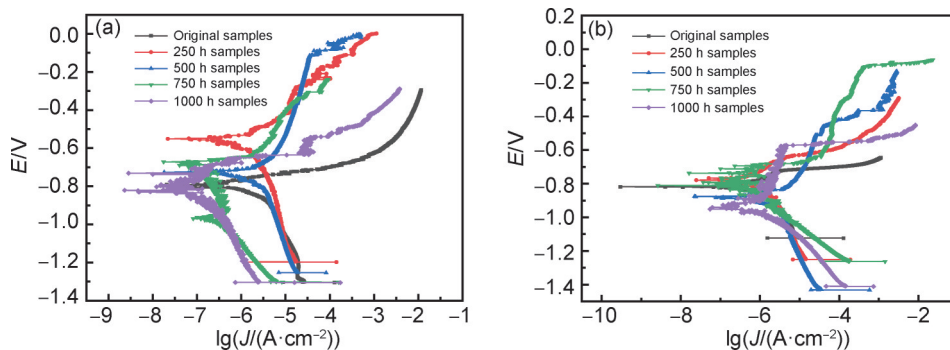


图9 1070A(a)与6063铝合金(b)在模拟海洋大气环境中的极化曲线图

Fig.9 Polarization curves of 1070A(a) and 6063 aluminium alloys(b) in simulated marine atmospheric environment

合,避免噪声平台对实验结果的影响,对 1070A 与 6063 铝合金腐蚀试样的极化曲线,拟合数据见表 4 所示。并将拟合得到的腐蚀电位值和腐蚀电流密度值分别做与腐蚀时间相关的曲线,如图 10 所示。

表 4 极化曲线拟合数据
Table 4 Polarization curve fitting data

Specimen	Test time/h	Corrosion potential/V	Corrosion current density/(A·cm ⁻²)
1070A	0	-0.824	3.092×10 ⁻⁶
	250	-0.559	3.590×10 ⁻⁶
	500	-0.728	6.185×10 ⁻⁶
	750	-0.677	1.866×10 ⁻⁷
	1000	-0.816	2.654×10 ⁻⁷
6063	0	-0.817	3.850×10 ⁻⁶
	250	-0.773	2.386×10 ⁻⁶
	500	-0.885	2.121×10 ⁻⁶
	750	-0.837	2.482×10 ⁻⁶
	1000	-0.937	3.747×10 ⁻⁶

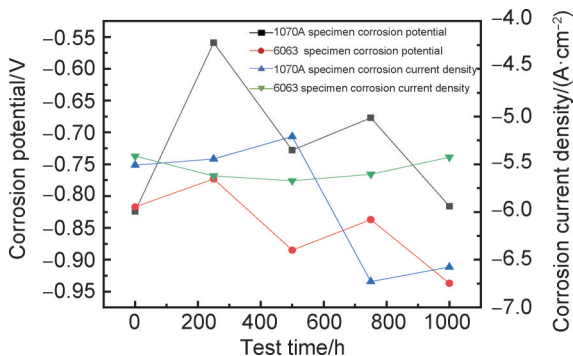


图 10 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀电流及腐蚀电流密度变化趋势图

Fig.10 Corrosion current and corrosion current density of 1070A and 6063 aluminium alloys in simulated marine atmospheric environment

由图 10 可知,1070A 铝的腐蚀电位呈现先上升后下降再上升的趋势,由此表明 1070A 铝试样表面的耐蚀性先上升后下降再上升,该结果与电化学阻抗结果相一致;此外,1070A 铝的腐蚀电流密度变化趋势为先增大后减小,由此表明 1070A 铝试样的耐蚀性能先波动下降后增加,变化趋势与腐蚀动力学结果相一致。对于 6063 铝合金来说,其腐蚀电位呈现“上升→下降→上升→下降”的趋势,变化趋势与试样表面耐蚀性呈正相关性,该结果与电化学阻抗结果相一致;6063 铝合金的腐蚀电流密度呈现为波动上升趋势,由此表明试样的耐蚀性波动下降,此结果与腐蚀动力学结果相一致。出现此现象是因为在循环盐雾环境中,试样表面极易形成铝氧化物的腐蚀产物层,在实验前

期腐蚀电流密度先上升,表明腐蚀产物层从极不稳定状态过渡到稳定状态,一定程度上抑制了腐蚀进程;实验中期腐蚀电流密度先下降后上升,主要是由于试样表面腐蚀产物层在 Cl⁻ 作用下局部破坏,变得疏松开裂;实验后期腐蚀电流密度再次下降,这可能是由于腐蚀产物层逐渐增厚且变得致密,阻碍了腐蚀介质与基体金属接触并发生反应。对比 1070A 和 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为,可知 1070A 铝各腐蚀周期内具有更高的腐蚀电位,表面耐蚀性更好,虽然腐蚀电流密度在腐蚀前期较大,但是随着腐蚀时间的延长,腐蚀电流密度相对更小,因此 1070A 铝在模拟大气环境下的腐蚀过程中表现出更好的耐蚀性。

1070A 与 6063 铝合金腐蚀电位与腐蚀电流密度的变化同样反映了其表面耐蚀性的变化,究其原因可能是由于铝合金表面腐蚀产物层的演变造成的,由电化学阻抗图可以分析得出 1070A 铝在模拟海洋大气环境中的表面腐蚀产物层经历了“形成→局部开裂→增厚致密”的趋势,而 6063 铝合金表面腐蚀产物层经历了“形成→局部开裂脱落→增厚→开裂”的演变,从而导致了腐蚀电位与腐蚀电流密度的相应变化。

3 结论

(1) 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中均发生了较为明显的腐蚀,腐蚀类型主要为点蚀,对点蚀坑数据的统计分析可知,6063 铝合金的腐蚀程度相对更大;腐蚀产物分析结果表明,1070A 与 6063 铝合金表面腐蚀产物均由 Al₂O₃、Al(OH)₃、Al₂O₃·H₂O 组成。

(2) 1070A 与 6063 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀失重与腐蚀时间均呈幂指数关系,随腐蚀时间的延长,2 种铝合金的腐蚀速率均减小,其中 6063 铝合金腐蚀失重更大。

(3) 模拟海洋大气环境下的 1070A 与 6063 铝合金在腐蚀前期具有相同的腐蚀规律:腐蚀初期表面发生点蚀,形成腐蚀产物层;随后腐蚀产物层增厚,局部发生开裂,随后再次增厚。然而,6063 铝合金在腐蚀实验后期,腐蚀产物层再次发生开裂脱落,导致了 6063 铝合金的腐蚀进一步加重。

(4) 在模拟海洋大气环境下,1070A 铝的腐蚀电流密度 J_{corr} 较小,耐蚀性更强;6063 铝合金的腐蚀电流密度 J_{corr} 较大,耐蚀性较差。

参考文献

- [1] 夏晓健, 万芯媛, 高燕, 等. 1050 铝合金在通电工况下大气腐蚀的腐蚀特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(6): 1065-1069.
XIA X J, WAN X Y, GAO Y, et al. Corrosion characteristics of atmospheric corrosion of 1050 Al-alloy under power-on condition [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(6): 1065-1069.
- [2] 陈迪, 李成栋, 赵晓冬. 铝合金在电力传输领域的研究及应用[J]. 材料导报, 2013, 27(15): 145-148.
CHEN D, LI C D, ZHAO X D. Research and application of aluminum alloy in power transmission [J]. Materials Review, 2013, 27(15): 145-148.
- [3] VERA R, DELFADO D, ROSALES B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. aluminum and AA6201 alloy[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 2882-2900.
- [4] 张强, 阳慎兰, 靳东, 等. 变电站设备用铝合金在模拟沿海工业大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(5): 65-71.
ZHANG Q, YANG S L, JIN D, et al. Study on corrosion behavior of aluminum alloy used in substation equipment in simulated coastal industrial atmosphere [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(5): 65-71.
- [5] 陈云, 杨丙坤, 郝文魁, 等. 两种铝合金接线板耐蚀性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(6): 583-589.
CHEN Y, YANG B K, HAO W K, et al. Corrosion resistance of two Al-alloys for terminal block [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(6): 583-589.
- [6] 夏晓健, 蔡建宾, 林德源, 等. 沿海变电站设备腐蚀状况及其腐蚀机理与防护[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(5): 697-704.
XIA X J, CAI J B, LIN D Y, et al. Corrosion status, corrosion mechanisms and anti-corrosion measures in coastal substations [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(5): 697-704.
- [7] PENG C, LIU Y, GUO M X, et al. Corrosion and pitting behavior of pure aluminum 1060 exposed to Nansha Islands tropical marine atmosphere [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(2): 448-460.
- [8] 罗雪, 李小强, 董重里. 腐蚀产物对 6061 铝合金海洋大气腐蚀过程的影响[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(8): 587-591.
LUO X, LI X Q, DONG Z L. Effect of corrosion products on corrosion process of 6061 aluminum alloy in marine atmosphere [J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(8): 587-591.
- [9] KALOMBO R B, REINKE G, MIRANDA T, et al. Experimental study of the fatigue performance of overhead pure aluminum cables [J]. Procedia Structural Integrity, 2019, 19: 688-697.
- [10] PENG C, CAO G W, GU T Z, et al. The corrosion behavior of the 6061 Al alloy in simulated Nansha marine atmosphere [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 709-721.
- [11] 潘岩, 徐宁, 刘伟南, 等. 高导电率高韧性 6063 铝合金导电轨工艺探究[J]. 有色金属加工, 2022, 51(1): 47-52.
PAN Y, XU N, LIU W N, et al. Research on the process of 6063 aluminum alloy conductive rail with high conductivity and high toughness [J]. Nonferrous Metals Processing, 2022, 51(1): 47-52.
- [12] 宋文硕, 宋竹满, 罗雪梅, 等. 温度对 6101 铝合金导线拉伸性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(10): 730-736.
SONG W S, SONG Z M, LUO X M, et al. Effect of temperature on tensile properties of 6101 Al-alloy wires [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(10): 730-736.
- [13] 周和荣, 马坚, 李晓刚, 等. 纯铝在 0.6 mol/L NaCl 溶液中腐蚀行为的 SECM 分析[J]. 航空材料学报, 2009, 29(2): 8-12.
ZHOU H R, MA J, LI X G, et al. SECM analysis of corrosion behavior of pure aluminum in 0.6 mol/L NaCl solution [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(2): 8-12.
- [14] 周育红, 郑利民, 郭兴华, 等. 工业纯铝在模拟海水中的电化学腐蚀行为[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(12): 58-63.
ZHOU Y H, ZHENG L M, GUO X H, et al. Electrochemical corrosion behavior of industrial pure aluminum in simulated seawater [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2009, 41(12): 58-63.
- [15] 赵天亮, 张梁娟, 钱吉裕, 等. 3A21、5A05 和 6063 铝合金在低电导率乙二醇冷却液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 507-514.
ZHAO T L, ZHANG L J, QIAN J Y, et al. Corrosion behavior of 3A21, 5A05 and 6063 aluminum alloys in low conductivity glycol coolant [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(5): 507-514.
- [16] 王雨顺, 丁毅, 马立群. 6063 铝合金阳极氧化过程中麻点问题分析[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 314-315.
WANG Y S, DING Y, MA L Q. Analysis of pitting in the anodic oxidation of 6063 aluminum alloy [J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(4): 314-315.
- [17] LIANG M, MELCHERS R, CHAVES I. Corrosion and pitting of 6060 series aluminum after 2 years exposure in seawater splash, tidal and immersion zones [J]. Corrosion Science, 2018, 140(8): 286-296.
- [18] 张凯, 李迪凡, 文邦伟, 等. 基于岸基与远洋移动平台的 7B04 铝合金腐蚀行为比较研究[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 405-412.
ZHANG K, LI D F, WEN B W, et al. Comparative study of corrosion behavior of 7B04 aluminum alloy based on shore-based and ocean-going mobile platforms [J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 405-412.
- [19] 刘璇, 邵晓峰, 高瑾, 等. 304 不锈钢和 5083 铝合金在模拟城市地下空间环境中的腐蚀行为对比[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 287-294.
LIU X, SHAO X F, GAO J, et al. Comparison of corrosion behavior of 304 stainless steel and 5083 aluminum alloy in simulated urban underground space environment [J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 287-294.
- [20] 李丽, 苏霄. 1050A 铝合金模拟海洋大气环境腐蚀行为的中性盐雾实验[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(4): 367-370.
LI L, SU X. Corrosion behavior of aluminum alloy 1050A during cyclic wet-dry immersion test in simulated marine atmospheric environment [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(4): 367-370.

- [21] 李一, 李坤, 李立东, 等. 3A12、5052、6063 铝合金在沿海大气环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(7):490-496.
LI Y, LI K, LI L D, et al. Corrosion behavior of 3A12, 5052, and 6063 aluminum alloys in coastal atmospheric environment[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(7):490-496.
- [22] KIM S J, JANG S K. The investigation on optimum corrosion protection potential determination of Al alloy in marine environment[J]. Materials Science-Poland, 2008, 26(3):779-785.
- [23] LIU Y, WANG Z, WEI K. Study on influence of native oxide and corrosion products on atmospheric corrosion of pure Al[J]. Corrosion Science, 2014, 80(3):169-176.
- [24] 赵鹏飞, 文磊, 郭文营, 等. 高强铝合金循环盐雾加速腐蚀行为与机理研究[J]. 表面技术, 2022, 51(10):260-268.
ZHAO P F, WEN L, GUO W Y, et al. Study on the accelerated corrosion behavior and mechanism of high-strength aluminum alloy by cyclic salt spray[J]. Surface Technology, 2022, 51(10):260-268.
- [25] 涂扬帆, 冯立明, 方志刚, 等. 海水环境中典型阴离子对 5083 铝合金腐蚀行为的影响[J]. 电化学, 2017, 23(4):466-472.
TU Y F, FENG L M, FANG Z G, et al. Influence of typical anions on the corrosion behavior of 5083 aluminum alloy in seawater environment[J]. Electrochemistry, 2017, 23(4):466-472.
- [26] MORETO J A, MARINO C E B. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behavior of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication[J]. Corrosion Science, 2014, 84(7):30-41.
-
- 基金项目:**国家电网有限公司总部科技项目(5200-202016471A-0-0-00)
收稿日期:2023-11-28;**录用日期:**2024-05-24
通讯作者:宗立君(1990—),男,工程师,硕士,研究方向为输变电设备材料腐蚀与防护技术,联系地址:山东省济南市市中区望岳路2000号(250002),E-mail:dkyzonglijun@163.com
- (本文责编:张宝玲)