

CN9300260

CNIC-00601

BINE-0017

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

表面处理及气相防锈纸对铝合金
抗大气腐蚀性能的影响

THE EFFECT OF SURFACE TREATMENT AND GASEOUS
RUST PROTECTION PAPER ON THE ATMOSPHERIC
CORROSION STABILITY OF ALUMINIUM ALLOY

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



高桂仲：北京核工程研究设计院高级工程师，
1962年毕业于清华大学工程物理系。

Gao Guizhong, Senior engineer of Beijing Institute
of Nuclear Engineering. Graduated from Depar-
tment of Engineering physics of Tsinghua Univer-
sity in 1962.

CNIC-00601

BINE-0017

表面处理及气相防锈纸对铝合金 抗大气腐蚀性能的影响

高 桂 仲

(北京核工程研究设计院)

摘 要

介绍了对经过不同表面处理和用不同纸包装的 Al-Mg-Si-Cu 系 166 铝合金和 Al-Mg-Si-Cu-Fe-Ni 系 167 铝合金样品进行的大气腐蚀试验的结果。试验结果表明:(1)合金成分对铝合金抗大气腐蚀的能力有一定的影响。167 铝合金样品的局部腐蚀深度较深。(2)在 100~230℃去离子水中进行过预生膜处理的 167 铝合金管材样品在存放 8 年后未见大气腐蚀迹象。(3)硫酸法阳极氧化膜在试验期内有效地防止了样品遭受大气腐蚀。(4)19 号气相防锈纸不能防止淬火自然时效的 166,167 铝合金管材遭受大气腐蚀。

**THE EFFECT OF SURFACE TREATMENT AND GASEOUS
RUST PROTECTION PAPER ON THE ATMOSPHERIC
CORROSION STABILITY OF ALUMINIUM ALLOY**

(In Chinese)

Gao Guizhong

(BEIJING INSTITUTE OF NUCLEAR ENGINEERING)

ABSTRACT

The experimental results of atmospheric corrosion of 166 aluminium alloy of Al-Mg-Si-Cu system and 167 aluminium alloy of Al-Mg-Si-Cu-Fe-Ni system for different surface treatment and different wrapping papers were used are introduced. The results show: 1. The composition of aluminium alloy has some effect on the performance of atmospheric corrosion stability and the local corrosion depth for 167 aluminium alloy specimen is considerable. 2. After 8 years storage, the 167 aluminium alloy tubular specimen, which was treated with surface treatment in deionized water at 100 ~ 230°C, has no spot of atmospheric corrosion found. 3. Within the test period, the performance of atmospheric corrosion stability by sulphuric-acid anodization film is remarkable. 4. The No. 19 gaseous rust protection paper has no effect of atmospheric corrosion stability on the 166 and 167 aluminium alloys which were treated with quenching and natural ageing method.

引言

对 166, 167 铝合金的动水腐蚀实验表明, 在 100℃ 以上动水中, 特别是当水温提高到 185℃, 流速达 5.6 m/s 时, 铝工艺管内表面的硫酸法阳极氧化膜(下称硫酸膜)可以使其平均腐蚀速率增加几倍至几十倍, 腐蚀速率的迅速上升, 对工艺管的安全运行和使用寿命有很大影响。实验还表明, 在同样实验温度和流速条件下, 不镀硫酸膜的样品和经预生膜处理的样品的平均腐蚀速率大大低于镀硫酸膜样品。经预生膜处理过的上述铝合金样品的动水腐蚀性能得到了不同程度的改善。

本研究的目的在于确定一种既能抗高温(185℃)动水腐蚀, 又能耐南方湿热大气腐蚀的工艺管表面处理方法。为此, 开展了如下工作:

1. 用不镀硫酸膜的 167 铝合金工艺管在南方现场做悬挂试验, 并将它和 166 铝合金工艺管一起在南方现场做库存试验, 以判断工艺管不镀硫酸膜的可能性。

2. 为了尽快选择出较好的表面处理与防止大气腐蚀的办法, 还提出以下三种铝合金样品与 167, 166 铝合金不镀膜(即淬火自然时效状态(CZ 状态)自然膜)样品进行平行的贮存试验, 这三种铝合金样品是:

(1) 工艺管外表面镀硫酸膜, 内表面不镀膜, 在 95℃ 以上去离子水中煮 30 min 的铝合金样品;

(2) 用 19 号^{*}气相防锈纸包装经过不同表面处理的工艺管样品, 观察其防止铝合金大气腐蚀的能力;

(3) 在 100~230℃ 去离子水中, 经过不同时间预生膜处理的 167, 166 铝合金样品。

实验结果表明, 在南方现场, 167, 166 铝合金 CZ 状态自然膜样品在湿热大气中长期贮存会产生大气腐蚀。19 号气相防锈纸也不能防止上述样品遭受大气腐蚀。有硫酸膜和预生膜的样品在实验期间未产生大气腐蚀。外表面镀硫酸膜, 内表面不镀膜经 95℃ 以上去离子水煮 30 min 的工艺管样品也未受到大气腐蚀。据此, 对外表面镀硫酸膜, 内表面不镀膜经 95℃ 以上去离子水煮 30 min 的 167 铝合金工艺管(在南方现场存放 6 a)进行了随堆考验。在工艺管出口水温为 145~155℃^{**}, 5.4 m/s 的动水中平均腐蚀量约为内表面镀硫酸膜的 167 铝合金工艺管的二分之一。

1 样品制备

1.1 合金

(1) 167 铝合金的合金元素最大含量达 4.4 wt%。

(2) 166 铝合金[Al-(0.7~1.2)%Mg-(0.6~1.0)%Si-(0.3~0.6)%Cu]的合金元素最大含量可达 2.8wt%。

1.2 热处理状态

* 19 号气相防锈纸所含气相防锈剂为:

苯甲酸铵 1g; 苯酚三氯唑 3g; 苯甲酸钠 1g; 乙醇 15cm³; 亚硝酸钠 1g; 水 100cm³。

** 在工艺管出口水温为 145~155℃ 之间共运行了 195 d, 其中有 100 d 的工艺管出口水温高于 150℃。

除在 100℃ 以上去离子水中进行预生膜处理的 $\phi 43 \times 1 \times 200$ mm 短管外,其他样品均为泔火自然时效状态。

1.3 表面处理

(1) 167 铝合金样品的表面处理

a. $\phi 43 \times 1 \times 16000$ mm 的长管外表面镀硫酸膜,内表面不镀膜,在 95℃ 以上去离子水中煮 30 min,然后将管两端各去掉 2 m 左右,再切取 6 个 2000 mm 长的样品。在不同的 16 m 长的成品管上共切取符合技术条件要求的 2000 mm 长样品 16 个。另外还有 8 根符合技术条件要求的成品管在南方现场做悬挂试验和贮存试验,其中 4 根在贮存 6 a 后还入堆进行了考验。

b. 在不同的 $\phi 43 \times 1 \times 16000$ mm CZ 状态自然膜的成品管上截取符合技术条件要求的 2000 mm 长样品 20 个。另外还有 8 根符合技术条件要求的成品管在南方现场做悬挂试验和贮存试验。

c. $\phi 43 \times 1 \times 200$ mm 短管样品分别在 100, 150, 200, 230℃ 去离子水中进行了不同时间(详见表 1)的预生膜处理。

(2) 为了研究合金成分的影响,还制作了 10 个 166 铝合金 CZ 状态自然膜的 $\phi 43 \times 1 \times 2000$ mm 样品。

1.4 清洗与包装方式

(1) 所有样品均用白布蘸丙酮清洗两次,待自然干燥 10 min 后,分别用中性透明纸,牛皮纸或 19 号气相防锈纸包装或无包装,其中一部分样品包装纸的外面还要套聚乙烯塑料袋(见表 1)。

(2) 样品分装两个箱子中,所有用 19 号气相防锈纸包装的样品放在一个箱子里,其他样品放在另一个箱子里。

(3) 16 m 长的成品管按技术条件包装和运输。

2 存放条件

2.1 存放时间

(1) 16 m 长成品工艺管于 1978 年按技术条件包装和运输,运至南方现场进行悬挂试验和贮存试验。

(2) 1979 年 8 月 20 日,两箱样品(2000 mm 与 200 mm 长样品)运至重庆附近的工艺管仓库。1983 年 5 月 3 日运回北京核工程研究设计院实验室存放,直至 1988 年 6 月取样解剖,进行金相检查。

2.2 存放地点

(1) 16 m 长成品管悬挂和存放在南方现场。

(2) 两箱样品(2000 mm 和 200 mm 长样品)经火车与长航轮船运至重庆附近的工艺管仓库中存放。仓库为砖瓦结构建筑,水泥地面,无空调与供暖设施。存放时,把用 19 号气相防锈纸包装与未用 19 号气相防锈纸包装的两箱样品隔开足够远的距离。

2.3 存放条件

重庆地区相对湿度较大,大部分时间的相对湿度为 70~95%。夏季最高室温达 40℃,冬

季最低室温 6℃。

南方现场的仓库湿度比重庆附近仓库略低一些,年平均气温也低 2~3℃。

3 腐蚀情况检查

1. 对存放在重庆附近仓库的两箱样品共进行了 8 次检查,即 1979 年 11 月 20 日~24 日,1980 年 3 月 20 日~23 日,1983 年 4 月 15 日~19 日。1983 年 5 月 3 日样品运回北京核工程研究设计院实验室后,1984 年~1988 年每年检查一次,检查结果见表 2,表 3。

在重庆附近的工艺管仓库的检查是用肉眼和 3 倍放大镜观察的。每次检查时,都将有腐蚀迹象或有明显腐蚀的样品记录下来,并在样品上标记好。检查样品后,仍按本报告 1.4 节所述要求将样品清洗和包装好。

至 1988 年 6 月对所有表面有黑色斑块,有明显腐蚀的样品取样,用双筒体视显微镜仔细观察,看到一部分黑斑和淬火水痕下面的铝合金基体已被腐蚀。将其中腐蚀较严重的样品再制成金相样品,测出局部腐蚀深度。167 铝合金 CZ 态自然膜样品最大腐蚀深度达 13 μm。166 铝合金 CZ 状态自然膜样品最大腐蚀深度小于 7 μm,金相检查结果见表 2。

2. 对存放在南方现场的成品工艺管也进行了两次检查。检查结果与前述同类样品的检查结果相似。

4 实验结果

1. 所有外表面镀硫酸膜,内表面不镀膜经 95℃以上去离子水煮半小时的 $\phi 43 \times 1 \times 2000$ mm 的试验管经 8 a 多的贮存,内、外表面均未产生大气腐蚀。

经过这种表面处理的 8 根成品管在南方现场做悬挂试验后进行的外观检查表明:内、外表面均未产生大气腐蚀,其中 4 根进行了随堆考验,其内表面平均腐蚀量比镀硫酸膜工艺管约低一倍。

2. 经过在 100~230℃间不同温度,不同时间,去离子水中预生膜处理过的所有样品表面,未产生局部腐蚀。

3. 167,166 铝合金 CZ 状态自然膜样品,不论有无 19 号气相防锈纸包装,均有局部腐蚀现象。166 铝合金 CZ 状态自然膜样品的局部腐蚀总比同样表面处理的 167 铝合金样品轻。167 铝合金样品的最大腐蚀深度可达 13 μm。而 166 铝合金样品的腐蚀深度均低于 7 μm,且样品表面腐蚀黑斑的数量少。

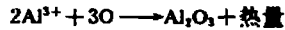
5 讨 论

5.1 合金元素的影响

Al-Mg-Si-Cu-Fe-Ni 系 167 铝合金耐蚀铝合金,虽然其高温机械性能和抗 185℃动水腐蚀性能优于 166 铝合金,但其合金元素含量最高可达 4.4wt%,远远高于 166 铝合金的合金元素含量 2.8wt%。Fe, Ni 等元素与 Al 形成的金属间化合物都是阴极相,使 167 铝合金基体与金属间化合物间的电位差较 166 铝合金大,这可能是 167 铝合金在潮湿大气中的耐蚀性低于 166 铝合金的原因。

5.2 硫酸法阳极氧化膜

硫酸法阳极氧化膜是水电解后产生的原生氧与阳极金属化合生成的无水氧化膜,即



氧化膜结构是以针孔为中心的六棱体蜂窝结构。它由两层组成,外层是较厚的多孔质层,位于多孔质层与基体金属之间的是活性层,它是致密的 Al_2O_3 层,有阻挡电流通过的作用,因此又叫阻挡层或屏蔽层。常规硫酸法阳极氧化膜约为 $(150\sim 300)10^{-10}\text{m}$,多孔层可以是几个至几百 μm 。硫酸膜内一般有 $12\%\sim 30\%$ 的孔隙。为了提高硫酸膜的耐蚀及防污染等性能,通常采用沸水填充,即用 95°C 以上去离子水(或蒸汽)与硫酸膜发生水合反应生成 Boehmite 体型 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,即 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{AlO}(\text{OH}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。由于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的比重只有 3.014 g/cm^3 ,比 Al_2O_3 的密度 3.42 g/cm^3 小,水合反应生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 堵塞了氧化膜针孔,使外界潮湿大气、有害物质不易侵入,从而提高了氧化膜的耐蚀性能、防污染性能及电绝缘性能,因此硫酸膜样品抗大气腐蚀性能良好,经过 8 年多的贮存未产生大气腐蚀。

5.3 预生膜的作用

国外一些研究表明,在温度超过 75°C 时,铝和水或水蒸气发生反应生成 Boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) 膜,其反应为: $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-AlO}(\text{OH}) + \frac{1}{2}\text{H}_2$,通常在铝表面形成 $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ 厚粘附的膜。随预生处理时间加长,预生温度提高,Boehmite 膜可以加厚几倍,如 Al-Mg-Si 系合金。在 200°C 去离子水中浸泡 34 d,膜厚可达 $9\ \mu\text{m}$ 。Boehmite 膜不仅与金属基体的粘附性好,而且孔隙率很低,对自来水或弱侵蚀性介质中的铝可以提供腐蚀保护。

我们的研究也证明,在 $100\sim 230^\circ\text{C}$ 间不同温度的去离子水中形成的 Boehmite (预生膜) 分两层,外层是 $\gamma_1\text{-AlO}(\text{OH})$,它在沸腾的磷酸-铬酐脱膜液中 $1\sim 10\ \text{min}$ 可被溶解掉,而内层的 $\gamma_2\text{-AlO}(\text{OH})$ 在上述脱膜液中煮 20 min 丝毫不溶解,说明 $\gamma_2\text{-AlO}(\text{OH})$ 与金属基体的粘附性很好。而硫酸膜在上述脱膜液中 10 min 内就迅速溶解,是硫酸膜与基体金属粘附性不好的最好证明。

大气腐蚀试验证明,在 $100\sim 230^\circ\text{C}$ 温度去离子水中,预生处理的样品均未产生大气腐蚀。

外表面镀硫酸膜,内表面不镀膜在 95°C 以上去离子水中煮 0.5 h 的 167 铝合金管状样品,在长期贮存中未受大气腐蚀,可能也是由于生成了 Boehmite 膜的缘故。

5.4 19 号气相防锈纸对 167,166 铝合金抗大气腐蚀性能的影响

气相防锈技术是 30 年代出现,国内 60 年代开始发展的一项新技术。国内用此技术对钢铁、铜及镀锌、镀镍产品进行的防腐试验和生产应用均较成功,对铝合金的防护作用说法不一。

目前对气相缓蚀剂的机理尚无统一看法,有薄膜理论和吸附理论两种观点。薄膜理论认为气相缓蚀剂在金属表面吸附形成连续缓蚀剂薄水膜,气相剂在其中高解;吸附理论是从气相剂结构出发,认为气相剂吸附于金属表面形成一层接近于单分子层的疏水膜,疏水集团向外,极性基团在金属表面上,这与置换防锈油缓蚀原理是相同的。总的看来,吸附理论可能更符合实际,但从我们的实验结果看,19 号气相防锈纸不能防止 CZ 态自然膜 167,166 铝合金样品在湿热大气中的腐蚀。

表 1 不同表面处理、不同包装的 107, 100 铝合金管材样品表

合金	样品号	样品尺寸	表面处理方法	包装方式
167	1,2,4	Φ43×1 ×2000mm	淬火自然时效自然膜	管内放上 19 号气相防锈纸条,管外用 19 号气相防锈纸包装,外加聚乙烯塑料袋包装
	3,5,6			管内放上 19 号气相防锈纸条,管外用 19 号气相防锈纸包装
	7,11,12			管外用 19 号气相防锈纸包装,外表再加聚乙烯塑料袋
	8,9,10			管外用 19 号气相防锈纸包装
	15,16,18,19			管外用中性透明纸包装,外表再加聚乙烯塑料袋
	13,14,17,20			管外用中性透明纸包装
	167			21,22
23,24		与 3,5,6 号样品的包装相同		
25,26		与 7,11,12 号样品的包装相同		
27,28		与 8,9,10 号样品的包装相同		
29,30		管外面用中性透明纸包装		
31,32		管外用中性透明纸包装,再用中性牛皮纸包一层		
33,34		管外用中性透明纸包一层,再用中性牛皮纸包一层,外面套上聚乙烯塑料袋		
35,36		管外用中性透明纸包一层,外面套上聚乙烯塑料袋		
167	预 17	Φ43×1 ×200mm	淬火自然时效样品管经 230℃ 去离子水中预生处理 72 h	19 号气相纸包装
	预 18			中性透明纸包装
	预 16			无包装裸管
	预 34		淬火自然时效样品管,经 230℃ 去离子水中预生处理 24 h	19 号气相纸包装
	预 28			无包装裸管
	预 9		淬火自然时效样品管,经 200℃ 去离子水中预生处理 72 h	19 号气相防锈纸包装
	预 8			中性透明纸包装
	预 4			无包装裸管
	预 23		淬火自然时效样品管,经 200℃ 去离子水中预生处理 48 h	19 号气相防锈纸包装
	预 20			中性透明纸包装
预 10	无包装裸管			
预 7	淬火自然时效样品管经 200℃ 去离子水中预生处理 64 h	19 号气相防锈纸包装		
预 27	淬火自然时效样品管,经 150℃ 去离子水中预生处理 72 h	19 号气相防锈纸包装		
预 15		中性透明纸包装		

续表 1

合金	样品号	样品尺寸	表面处理方法	包装方式
167	质 29	$\phi 43 \times 1$ $\times 200\text{mm}$	淬火自然时效样品管, 经 150℃ 去离子水中复生处理 48 h	中性透明纸包装
	质 13		淬火自然时效样品管, 经 100℃	19 号气相防锈纸包装
	质 31		去离子水中复生处理 72 h	中性透明纸包装
166	6-1	$\phi 43 \times 1$ $\times 200\text{mm}$	淬火自然时效, 自然膜	管内放 19 号气相防锈纸条, 管外用 19 号气相防锈纸包装, 外套聚乙烯塑料袋
	6-2			
	6-4			
	6-3			管内放 19 号气相防锈纸条, 管外用 19 号气相防锈纸包装
	6-5			
	6-8			中性透明纸包装
	6-9			
	6-6			管外先用中性透明纸包一层, 再用中性牛皮纸包一层
	6-7			
	6-10			

表 2 107.100 铝合金 CZ 状态自然膜样品大气腐蚀检查结果

铝合金	样品号	检 查 时 间 (年,月)							1988.6
		1979.11	1980.3	1983.4	1984.5	1985.6	1986.6	1987.6	
167	1	c	c	h	a	a	a	a	金相观察最大腐蚀深度 7~13 μ m
	2	c	c	h	a	a	a	a	e
	4	b	b	d	a	a	a	a	b
	3	d	d	d	a	a	a	a	b
	5	d	c	h	a	a	a	a	e
	6	d	g	b,增多	a	a	a	a	e
	8	d	g	g	a	a	a	a	e
	9	m	g	g	a	a	a	a	e
	10	d	g	i,增多	a	a	a	a	金相观察最大腐蚀深度 8~11 μ m
	15	l	g	g	a	a	a	a	e
	16	d	f	f	a	a	a	a	e
	18	d	g	g	a	a	a	a	r
	19	d	d	d	a	a	a	a	b
	13	l	e	e	a	a	a	a	e
	14	d	c	i	a	a	a	a	金相观察最大腐蚀深度 6 μ m
	17	d	d	d	a	a	a	a	b
	20	d	d	d	a	a	a	a	b
	7	b	b	a	a	a	a	a	b
	11	k	k	a	a	a	a	a	金相检查,没有深度
	12	b	d	g	a	a	a	a	金相观察,最大腐蚀深度 <11 μ m
166	6-1	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-2	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-4	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-3	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-5	b	m	未发展	a	a	a	a	腐蚀深度 <5 μ m
	6-8	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-9	b	g	g	a	a	a	a	j
	6-6	b	b	b	a	a	a	a	b
	6-7	f	f	f	a	a	a	a	j
	6-10	b	有一个黑斑	g	a	a	a	a	j

注: a 为变化不大; b 为未见腐蚀; c 为有黑色斑点; d 为无明显腐蚀; e 为明显局部腐蚀; f 为有二个黑斑; g 为有多个黑点; h 为黑斑变黑; i 为黑斑变大; j 为腐蚀深度较小; k 为有腐蚀迹象; l 为淬火水痕变明显; m 为淬火水痕处腐蚀。

表 3 167 铝合金管村外表而镀锌酸膜,内表面不镀膜,在 95℃以上去离子水中煮 30min 的工艺管样品及预生膜样品大气腐蚀检查结果

样 品 号	检查时间(年,月)							
	1979. 11	1980. 3	1983. 4	1984. 5	1985. 6	1986. 6	1987. 6	1988. 6
21#~36#	a	a	a	a	a	a	a	a
表 1 中预 17 等 17 个 预生膜样品	b	b	b	b	b	b	b	b

注:a 为内外表面良好,无腐蚀迹象;

b 与 a 相同。

致谢:在试验样品制备、贮存和检查工作中,得到东北轻合金加工厂、原子能科学研究院、国营 816 厂、清华大学和我院许多同志的热情帮助,在此谨表衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 19 号多效能气相防锈纸鉴定筹备组,19 号多效能气相防锈纸的封存和使用报告,1977 年
- [2] Altenpohl D G. Use of boehmite films for corrosion protection of aluminium. Corrosion, 18(4):143
- [3] Videm K. Aluminium alloy with improved corrosion resistance in high-temperature water. IAEA. VIENNA, 1962

表面处理及气相防锡纸对铝合金

抗大气腐蚀性能的影响

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社激光照排中心排版

北京市海淀区三环快速印刷厂印刷

☆

开本 787×1092 1/16·印张 1·字数 8 千字

1992 年 3 月北京第一版·1993 年 3 月北京第一次印刷

ISBN7-5022-0671-X

TL·408

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN7-5022-0671-X
TL • 408

P.O.Box 2103
Beijing, China

China Nuclear Information Centre