

稀土铝镁合金纱网耐海水腐蚀性能的研究

王 玉 集 公 茂 秀
(山东省冶金设计研究院, 济南, 250014)

包 吉 文 孙 福 依
(烟台市合金铸造中心)

提要 本文用经典重量法和电化学测量等实验手段, 在天然海水及不同浓度的氯化钠溶液等介质中, 对不同材料制成的纱网的耐腐蚀性能进行了研究和比较。实验结果表明, Al-Mg-RE 合金纱网的耐腐蚀性能随合金中 RE 含量的增加而明显提高, 且总是优于 Al-Mg 合金、铁丝及塑料等材料织成的纱网。从而, Al-Mg-RE 合金是一种可用于海洋生物养殖、工业过滤及沿海建筑等海洋性潮湿环境中使用的优良的纱网材料。

稀土铝合金纱网是易老化的塑料纱网和易腐蚀的铁丝纱网的新型代用材料。目前铝合金纱网多采用 Al-Mg 系合金, 含 Mg 量在 4% 以内。其特点是强度高, 但塑性差, 深拉中易断头, 成品率低。国内约有十多家工厂生产铝合金纱网, 其材料采用 Al-Mg 系或 Al-Mg-Si 系合金。近期研制成功的 Al-Mg-RE 系合金纱网, 提高了塑性和耐腐蚀性能, 其机械性能、加工工艺性能均优于其它材料的纱网, 耐腐蚀性能相当于铁丝纱网和塑料纱网的 7—10 倍¹⁾。本文系对 Al-Mg-RE 合金纱网耐腐蚀性能进一步的试验研究报告。

一、试验材料及方法

1. 试验样品

(1) Al-Mg-RE 合金, $\phi 4\text{mm}$ 线材, $\phi 0.25\text{mm}$ 纱网; (2) Al-Mg 合金, $\phi 0.25\text{mm}$ 纱网; (3) 美国进口 Al-Mg 合金纱网; (4) 市售铁丝纱网; (5) 市售塑料纱网。

重量法所用样品均长 75mm、宽 65mm (理化性能见表 1), 经常规处理: 除油→碱洗→酸洗→自来水冲洗→蒸馏水冲洗→无水酒精清洗→电热吹风机吹干→置于干燥器中稳

表 1 腐蚀失重样品的理化性能

Tab. 1 Physical and chemical properties of samples for corrosion and weight loss test

规 格 ϕ (mm)	化 学 成 分 (Wt,%)					机 械 性 能	
	Mg	Cu	Fe + Si	RE	Al	σ_b (Mpa)	δ (%)
0.25	1.50	0.01	0.50	0.20	余量	360	1.5

1) 公茂秀, 1985。加入少量 RE 元素对铝合金窗纱耐腐蚀性能的影响。山东腐蚀与防护学会第一次年会论文。

收稿日期: 1988 年 10 月 13 日。

定 24 小时后进行称量(万分之一分析天平)。

电化学测量用样品(其化学成分见表 2), 采用塑料套管内浇注环氧树脂镶嵌, 引出铜导线, 用 02# 金相砂纸磨光, 然后用无水酒精脱脂, 置干燥器中稳定 24 小时后进行测试。

金相分析样品(其化学成分见表 2), 采用塑料套管内浇注环氧树脂镶嵌, 经机械抛光后浸蚀观察。

表 2 电化学测试样品的化学成分^①

Tab. 2 Chemical compositions of samples for electrochemical examination

样品编号	化 学 成 分 (Wt,%)			
	RE	Mg	Fe + Si	Al
6	0.30—0.40	1.80—2.20	0.20	余 量
7	0.15—0.25	2.30—2.70	0.20	余 量
8	0.25—0.35	2.30—2.70	0.20	余 量
9	0.35—0.45	2.30—2.70	0.20	余 量
13	无	3.40—3.70	0.20	余 量

① 样品Φ均为 4mm。

2. 试验方法

(1) 浸泡试验 A. 在 50℃ 15% NaCl 溶液中静止浸泡; B. 在 50℃ 饱和 NaCl 溶液中静止浸泡; C. 在 30℃ 10% H₂SO₄ 溶液中静止浸泡; D. 在济南地区常温自来水中静止浸泡。

(2) 电极电位测量 A. 在天然海水中的电极电位测量; B. 在 0.05mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电极电位测量。

(3) 盐雾试验 用 3.5% NaCl 溶液进行盐雾腐蚀试验。

(4) 金相分析 利用光学金相显微镜, 分析晶粒大小; 利用扫描电镜, 对化合物观察分析。

二、实验结果

1. 重量法

重量法的试验结果见表 3, 在 15% 和饱和 NaCl 介质中, Al-Mg-RE 合金纱网均

表 3 各种纱网在不同介质中的失重情况(%)

Tab. 3 Weight loss of gauzes in various mediums

腐 蚀 介 质		铁纱网失重	铝镁纱网失重	稀土铝镁纱网失重
NaCl (50℃±0.5℃, 2 h)	15%	-0.120	-0.023	无
	饱 和	-0.590	-0.074	无
10%H ₂ SO ₄ (30℃, 0.5 h)		-16.459	-0.224 ^①	-0.182
室温、自来水、15 天(7 天后更换新介质)			+0.272	+0.021

注: 表中数据均为三个数的平均值。① 为美国进口纱网。

无失重现象;而 Al-Mg 合金纱网则随介质中 NaCl 浓度的升高,失重量明显增加。Al-Mg-RE 合金纱网在济南地区自来水中浸泡半月无失重情况,并发现,在自来水介质中,Al-Mg 合金纱网均有增重现象。Al-Mg 合金纱网的增重为 0.272%,Al-Mg-RE 合金纱网的增重为 0.021%。从样品表面情况来看,此增重系样品在自来水中结垢所致。但 Al-Mg-RE 合金纱网垢着物少而疏松,较易清除,而 Al-Mg 纱网垢着物多且不易清除。

于 3.5% NaCl 35℃ 下的盐雾腐蚀试验,Al-Mg-RE 合金纱网在两周内无变化。取自威海至刘公岛间的天然海水浸泡月余无明显变化。

由于铝合金纱网可以用于工业过滤或食品柜罩,以及我国北方寒冷海域等场所,故同市售塑料纱网的比较试验分别是在 3.5% NaCl 溶液中,于 80℃ 的条件下和存放在 -20℃ 的冰棒机中进行的,时间为 7 天,结果是 Al-Mg-RE 合金纱网仍能卷舒自如,而塑料纱网已老化。

2. 电极电位测量

对表 2 中五组不同 RE 含量的样品,分别在天然海水和 0.05 mol/L Na_2SO_4 介质中测量其电极电位,结果绘于图 1 及图 2。

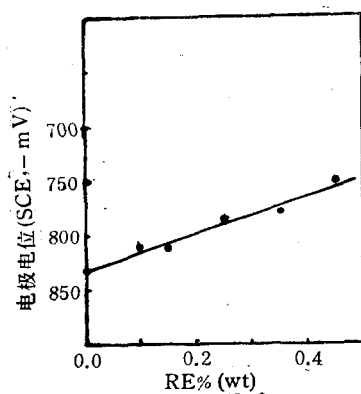


图 1 在天然海水中不同 RE 含量与电极电位的关系

Fig. 1 Relation between rare earth contents and electrode potential of alloys in natural seawater

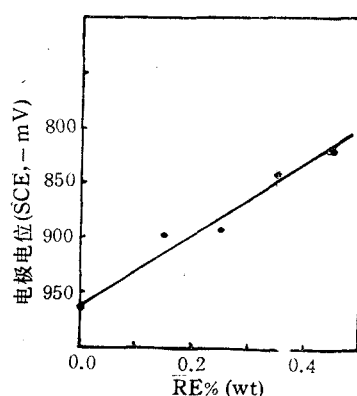


图 2 在 0.05mol/L Na_2SO_4 溶液中不同 RE 含量与电极电位的关系

Fig. 2 Relation between rare earth contents and electrode potential of alloys in 0.05mol/L Na_2SO_4 solution

由图 1, 2 可见,随合金中 RE 含量的增加,耐腐蚀电位呈直线升高。

3. 金相分析

为进一步探讨 RE 元素对 Al-Mg 合金耐腐蚀性能的影响,用光学金相显微镜观察,结果表明,加 RE 的 Al-Mg 合金,其铸态组织显著细化,晶粒大小较均匀,这与文献[1]研究结果一致。

供扫描电镜分析用样品同表 2。未加 RE 的 Al-Mg 合金,化合物多呈棒状,而加 RE 的 Al-Mg-RE 合金中则化合物多呈球状,如图 3, 4 所示。

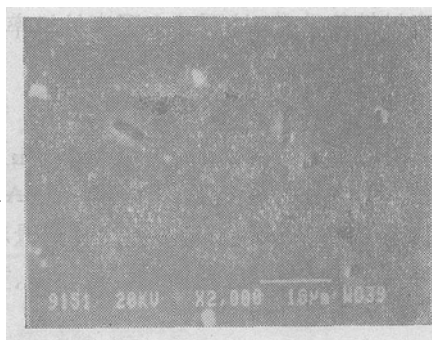


图 3 Al-Mg 合金中棒状夹杂物

Fig. 3 The needle inclusions in Al-Mg alloy

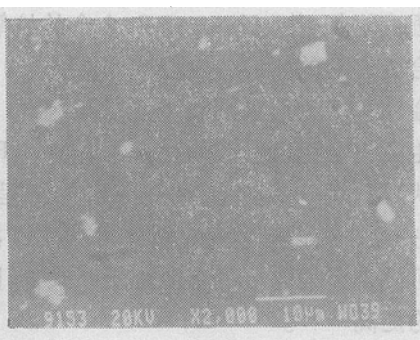


图 4 Al-Mg-RE 合金中球状夹杂物

Fig. 4 The spherical inclusions in Al-Mg-RE alloy

三、讨 论

由表 3 可见,在不同浓度的 NaCl 介质中或自来水和天然海水中,与 Al-Mg 合金纱网和铁丝纱网相比, Al-Mg-RE 合金均显示了优异的耐腐蚀性能。在 10% H_2SO_4 介质中的耐腐蚀性能均优于美国进口 Al-Mg 合金纱网,更优于市售铁丝纱网。

在 Al-Mg-RE 合金中,随 RE 含量的增加,电极电位呈直线正移(图 1,2),不含 RE 的 Al-Mg 合金电极电位最负。即在 Al-Mg 合金中加入 RE 元素,对提高合金的耐腐蚀性能是十分有效的,这一结果与文献中的研究结果(图 5)¹⁾是一致的。

根据金属腐蚀原理,金属内部的杂质是促进腐蚀发生和发展的重要因素。那些可作为阴极的物质(如氧、硫等)留在金属内部,可产生局部电池而加速腐蚀作用。因此,在 Al-Mg 合金中加入适量 RE 元素,能减少杂质,净化材质。因 RE 元素与氢、氧的亲合力大,有脱氧除氢的作用,使合金中可扩散氢的数目减少^[3],从而提高了合金的耐腐蚀性能。

此外, RE 元素能在氧化膜与基体界面中形成一层新的含 RE 的氧化层,这一极薄的致密氧化层能在相当程度上阻止铝原子向外扩散和减少氧原子向合金内部扩散,从而延缓氧化和其他腐蚀过程的进行^[2]。随着 RE 含量的增加,合金的腐蚀电位与击穿电位差愈来愈大(图 5),说明合金外层氧化膜致密、牢固。由于合金表面氧化膜与基体的

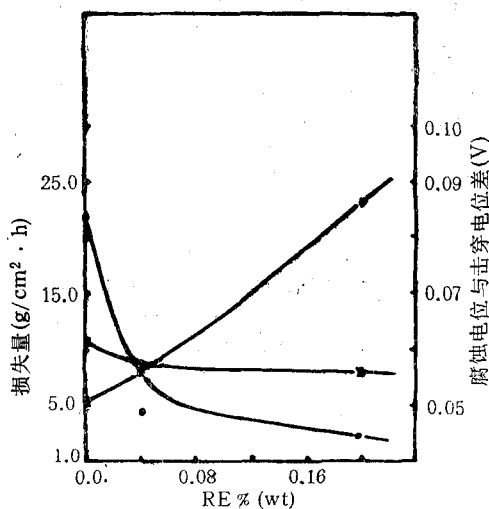


图 5 腐蚀数据与稀土含量的关系

Fig. 5 Weight loss vs RE content in the alloy
(图注)●均匀腐蚀线($\times 10^{-7}$); ×盐雾腐蚀线($\times 10^{-8}$); ▲击穿电位线。

1) 中科院长春应化所鲁化一等。稀土对 Al-Mg-Si-Fe 挤压型材合金性能影响的研究。

结合强度增加,使 Al-Mg-RE 合金的抗氧化、抗腐蚀性能改善,从而减少了腐蚀机率,提高了合金制品的耐腐蚀性能。

金相分析的结果则表明,在铝合金中,RE 元素能起变质和球化夹杂相的作用。铝合金中主要夹杂铝、铁、硅的化合物,如 $\alpha(\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12})$ 相呈骨骼状,初生的 $\alpha(\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12})$ 呈枝条状,而 $\beta(\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9)$ 和 (FeAl_3) 相呈针状。加入 RE 后,可变成 $(\text{Fe},\text{Si},\text{RE})\text{Al}$ 夹杂物,并且一般以球状相出现^[2],拉拔后,沿拉拔方向均匀分布于晶界¹⁾。总之,适量稀土元素可使合金的显微组织得到明显改善,因而有利于合金的耐腐蚀性能和机械性能、工艺性能的提高^{[1,2],2)}。

四、结 论

1. Al-Mg 合金中加入适量稀土 RE 元素后,在自来水、天然海水,以及不同浓度的 NaCl, 10% H_2SO_4 等溶液中的耐腐蚀性能,比国产 Al-Mg 合金和美国进口 Al-Mg 合金纱网好,比铁丝和塑料纱网优异得多。

2. Al-Mg-RE 合金中随 RE 含量的增加(0.04—0.45%),合金的电极电位直线增加,在不同介质中的均匀腐蚀失重则随之减少,并有一定的规律性。

3. 在光学金相显微镜下,加 RE 的铝合金其晶粒比未加 RE 的铝合金铸态晶粒细;在扫描电镜下,化合物多呈球状,而未加 RE 的化合物多呈棒状;加 RE 引起的这些组织变化,有利于合金耐腐蚀性能的提高。

4. Al-Mg-RE 合金纱网与铁丝和塑料纱网相比,色泽素雅,通风透光性好,整网强度高,耐腐蚀不生锈。可直接用于海水、海洋大气以及工业用水、工业大气等环境中。在高温、严寒、潮湿、多雨的环境中,是易氧化腐蚀的铁丝纱网和易老化的塑料纱网的新型代用材料。

参 考 文 献

- [1] 王玉林, 1985. 稀土细化纯铝组织的偏光金相研究. 稀土 2:27—29.
- [2] 高唯、赵先存, 1982. 稀土及活泼元素改进合金抗氧化性机理. 国外金属材料 12:20—25.
- [3] Borbe, P. C. et al., 1983. Investigations of aluminium-rare earth metal alloys. *Aluminium* 59(8): 592—597.

1) 北京钢铁学院金相教研室, 1986. 稀土元素在铝合金中的应用. 全国稀土有色金属应用技术年会论文.
2) 安陆窗纱厂, 1985. 铝镁硅稀土窗纱。

STUDY ON SEAWATER CORROSION RESISTING PROPERTIES OF Al-Mg-RARE EARTH ALLOY GAUZE

Wang Yuji, Gong Maoxiu

(Shandong Metallurgical Design-Research Establishment, Jinan, 250014)

Bao Jiwen and Sun Fuyi

(Yantai Alloy Casting Center, Shandong)

ABSTRACT

It has been reported that both the manufacturability and corrosion resistance of the recently-invented Al-Mg-RE alloy gauze is superior to those made of Al-Mg alloy bearing no rare earth (RE) elements. In the present paper, the corrosion resistance of gauzes made of various materials, including Al-Mg-RE alloy bearing various RE contents, Al-Mg alloy, low-carbon steel and plastics, has been evaluated and compared.

The experimental methods used include immersion method, salt spray test, weight loss test, electrode potential analysis, and metallographic method, etc.

The main conclusions drawn from the experimental results are as follows: 1) the corrosion resistance of Al-Mg-RE alloy gauzes in mediums such as running water, natural seawater, NaCl solution with various concentrations, 0.05 mol/L Na_2SO_4 solution, and 10% H_2SO_4 solution, etc, is superior to those of Al-Mg alloy gauzes made in either China or U. S. A., and much superior to those of gauzes made of low-carbon steel and plastics; 2) the electrode potentials of the Al-Mg-RE alloy in both the natural seawater and 0.05 mol/L Na_2SO_4 solution increase linearly with increasing RE content in the alloy; 3) in the Al-Mg-RE alloy, the microstructure has been refined and the shape of compounds has been obviously changed compared with those in Al-Mg alloy bearing no RE elements. All these microstructural changes are favourable to the corrosion resistance of the alloy; 4) the Al-Mg-RE alloy gauze may be used as a substitute for those made of Al-Mg alloy, low-carbon steel and plastics in moisture marine or industrial environment for better serviceability.