

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.09.010

几种铝合金材料在汽车防冻液中的腐蚀行为

刘奋照*

(吕梁学院 化学化工系, 山西 吕梁 033000)

摘要: 采用静态失重法、极化曲线法、交流阻抗法等研究了 2024 铝合金, 铝 LY12, 铸铝 ZL101 和铝镁合金在市售两种常见汽车防冻液中的腐蚀行为。研究表明, 几种铝合金材料在两种汽车防冻液中的初期腐蚀速率相差较大, 腐蚀速率随着时间的增加呈现减小趋势。失重法、极化曲线以及交流阻抗的测试结果表明几种铝合金材料在 2 号汽车防冻液中的腐蚀较轻, 说明 2 号汽车防冻液更适合于铝合金材料的汽车发动机使用。

关键词: 铝合金; 腐蚀; 防冻液; 电化学行为

中图分类号: T146.2

文献标识码: A

Corrosion Behavior of Several Aluminum Alloy in Automobile Antifreeze

LIU Fenzhao*

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Lvliang University, Lvliang 033000, China)

Abstract: The corrosion behavior of 2024 aluminum alloy, aluminum LY12, cast aluminum ZL101 and aluminum magnesium alloy in commercial automobile antifreeze was evaluated by static weight loss method, polarization curve method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the initial corrosion rates of several aluminum alloys in two kinds of automobile antifreeze are great different, and the corrosion rate decrease with the increase of time. The results of weight loss test, polarization curve and EIS test show that the corrosion of several aluminum alloy materials in the No.2 automobile antifreeze is lighter, which indicates that No.2 automobile antifreeze is more suitable for the use of aluminum alloy materials in automobile engines.

Keywords: aluminum alloy; corrosion; antifreeze; electrochemical behavior

为了减少废气污染、降低能源消耗, 汽车工业目前向着减轻车身重量的方向发展。随着轻量化概念的持续升温, 传统材料未来将面临大范围的更新及替换, 而轻质材料之间也将掀起新一轮的激烈竞争。铝合金导电性能好, 循环利用率高, 是密度较小的金属结构材料, 具有很大的减重潜力, 有望成为汽车轻量化的重要选择^[1-3]。不同的铝合金材料因成分、组织不同在汽车防冻液中的腐蚀行为相差较大,

铝合金在汽车防冻液中的腐蚀问题更直接影响着汽车零部件的使用安全和使用寿命, 制约着其作为汽车发动机材料的使用^[4]。目前商用汽车防冻液因主要成分及添加剂不同, 耐腐蚀性能也差别较大^[5-6], 对铝合金在不同汽车发动机防冻液中的腐蚀情况研究报道相对较少, 因此本文选择 2024 铝合金, 铝 LY12, 铸铝 ZL101 和铝镁合金四种材料作为对比研究材料, 将采用静态失重法、极化曲线法和交流阻抗

收稿日期: 2020-10-26

修回日期: 2020-11-26

作者简介: 刘奋照(1982—), 男, 硕士, 讲师, email: lfz1314@163.com

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2019L0968); 山西省高等学校优势特色专业建设项目(材料化学); 山西省“1331 工程”重点学科建设项目(材料科学与工程); 校级教学改革创新项目(JXGG202019)

法对四种铝合金在两种不同成分的市售汽车防冻液中的腐蚀行为进行研究,以期寻找铝合金材料在汽车工业应用中较为适用的汽车防冻液,对其在汽车发动机中的应用开发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

1.1.1 腐蚀试片前处理

实验材料为2024铝合金,铝LY12,铸铝ZL101和铝镁合金,化学成分如表1所示。

表1 实验材料化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition of the experimental materials (wt.%)

材料名称	Fe	Si	Zn	Mn	Mg	Cu	Al
2024 铝合金	0.50	0.50	0.25	0.30	1.50	3.80	余量
铝 LY12	0.50	0.50	0.25	0.0-0.9	1.20-1.80	3.80-4.90	余量
铸铝 ZL101	0.50	6.50-7.50	0.30	0.35	0.25-0.45	0.20	余量
铝镁合金	0.50	0.40	0.25	0.20-0.70	3.50-4.50	0.10	余量

1.1.2 汽车防冻液的选择

本实验所用汽车防冻液为常见市售广州市标榜汽车用品实业有限公司的16型红色标榜防冻液(主要成分为丙二醇,记为1号)和16型绿色标榜防冻液(主要成分为乙二醇,记为2号)。

1.2 实验方法

1.2.1 静态失重法

将处理好的四种铝合金腐蚀试片(I型,50 mm×25 mm×2 mm)室温浸泡并悬挂在1号和2号汽车防冻液中进行失重腐蚀实验,每组取2个平行样,腐蚀实验分别进行1 d、3 d、10 d和15 d后取出,用橡皮擦除去表面蓬松腐蚀产物至腐蚀试片表面呈光亮,去离子水冲洗,干燥。用电子分析天平称量腐蚀前后试片的重量,腐蚀前质量记 M_1 ,腐蚀后质量记 M_2 ,腐蚀速率 V 用公式(1)计算。

$$V = \frac{M_2 - M_1}{St} \quad (1)$$

式中: M_1 为腐蚀前金属的质量,g; M_2 为腐蚀后金属的质量,g; V 为腐蚀速率, $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; t 为腐蚀时间,d; S 为金属与腐蚀介质接触的面积, m^2 。

1.2.2 电化学测试

几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的极化曲线和电化学阻抗谱图测试采用CS350电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司)。采用三电极体系,工

由于活泼的铝合金表面会有一层氧化膜,且表面容易吸附杂质,需对几种铝合金材料进行表面预处理,除去外界干扰,防止样品表面被氧化。用型号为400#、600#、800#、1000#和1500#的金相砂纸对腐蚀试片(I型,50 mm×25 mm×2 mm)进行打磨,用酒精冲洗,吹风机冷风烘干,备用;另一部分腐蚀试片切割磨制成10 mm×10 mm,用焊锡将非工作面与铜导线相连,并用环氧树脂封装,外暴露面积为1 cm^2 ,用金相砂纸逐级打磨,经酒精冲洗,冷风吹干,待用。

作电极为处理好的铝合金电极,参比电极选饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。用普林斯顿283A阻抗分析软件分析电化学交流阻抗数据,频率范围0.05~65000 Hz,交流信号幅值±10 mV。采用Corrtest电化学测试系统腐蚀分析软件测试样品极化曲线数据,扫描区间-0.5~0.6 V,扫描速度为1 mV/s。采用Tafel法对极化曲线进行了拟合,得到自腐蚀电位和自腐蚀电流等电化学参数。

2 结果与讨论

2.1 失重腐蚀

不同腐蚀时间下几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的腐蚀速率曲线如图1所示。

从图1(a)和(b)可以看出,在同一种汽车防冻液中,铝LY12腐蚀初期速率最大,2024铝合金的初期腐蚀速率则最小;随着腐蚀时间的延长,四种铝合金材料的腐蚀速率均呈现减小的规律,在10 d时腐蚀速率达到最小,而后略有浮动。在腐蚀初期,汽车防冻液中的 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等会依附在铝合金氧化膜的缺陷处造成金属腐蚀^[7],因此四种铝合金材料在汽车防冻液中的初期腐蚀速率会较大。一方面由于铝是活泼金属,一旦铝合金表面的疏松层遭到破坏,立即会形成新的钝化膜阻止腐蚀继续进行^[8];另一方面市售汽车防冻液都添加有一定量的缓蚀剂,起

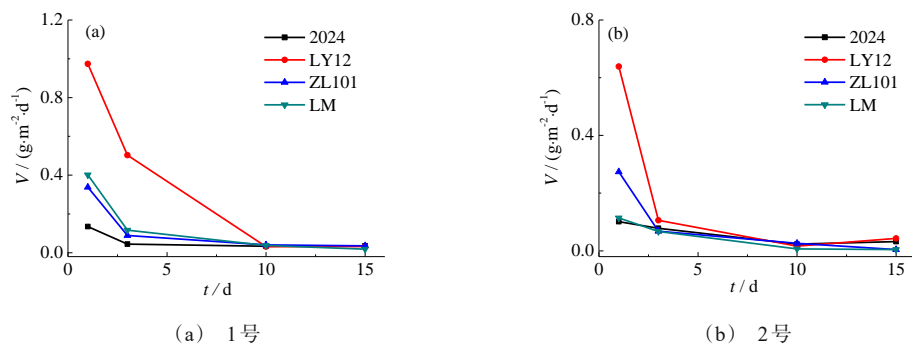


图 1 几种铝合金在不同汽车防冻液中的腐蚀速率曲线

Fig.1 Corrosion rate curves of several aluminum alloys in different automotive antifreeze solutions

到了降低腐蚀速率,保护铝合金的作用。对比图 1(a)和图 1(b)可以看出,同种铝合金材料在不同汽车防冻液中腐蚀速率存在一定的差异,四种铝合金材料均在 2 号汽车防冻液中的腐蚀速率要低于 1 号,说明 2 号汽车防冻液中吸附离子的阻力最大,腐蚀

较缓慢,铝合金材料的抗腐蚀性能最好。

2.2 极化曲线

图 2 是几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的极化曲线。

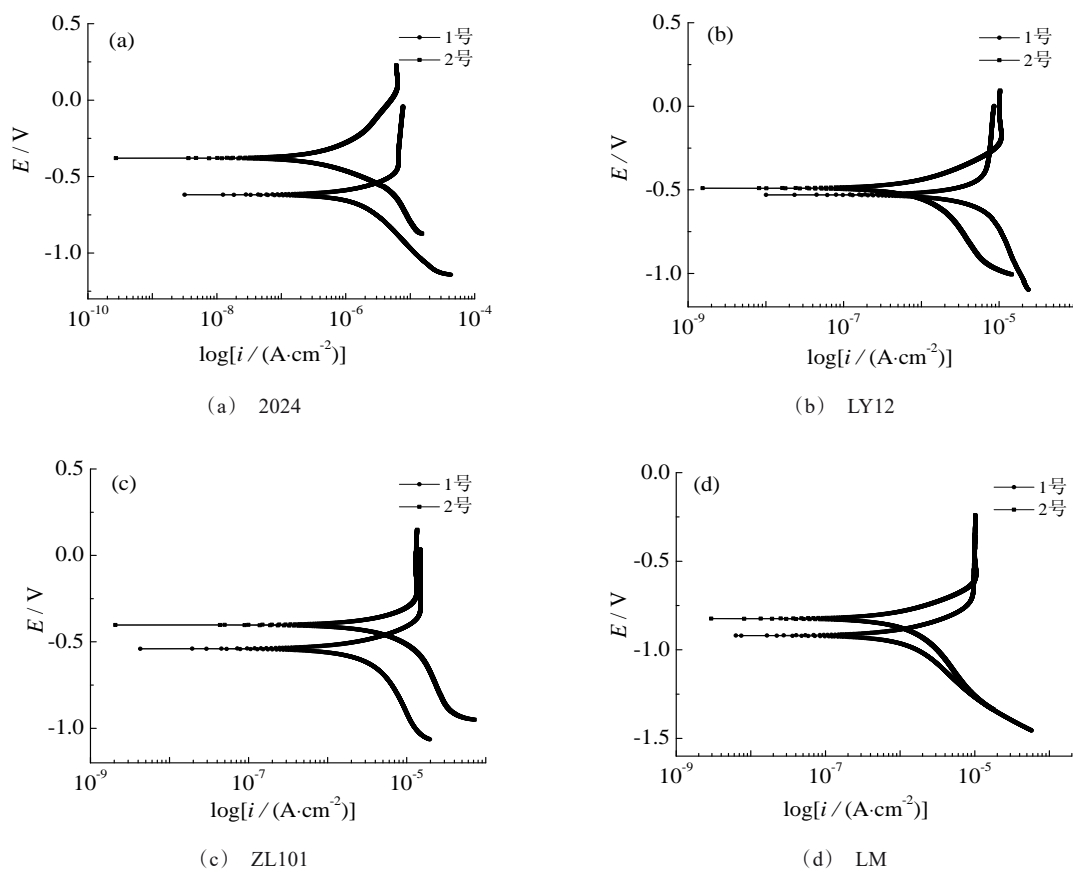


图 2 几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of several aluminum alloy materials in different automotive antifreeze solutions

由图2可见,四种铝合金材料在不同汽车防冻液中的极化曲线走势相似。对各极化曲线进行拟合,拟合参数列于表2。从表2可知,四种铝合金材料在1号汽车防冻液中均具有较高的腐蚀电流密度,表明在1号汽车防冻液中宏观腐蚀速率最大;2号汽车防冻液中腐蚀电位较高,说明四种铝合金材料在2号汽车防冻液中不容易被腐蚀,抗腐蚀性能好。

2.3 交流阻抗谱图

图3为几种铝合金材料在不同汽车防冻液中静置0.5 h后测得的交流阻抗谱图。

交流阻抗谱图的低频区反映的是电荷通过双电层的受阻程度,即发生电化学反应的快慢程度,低频区容抗弧越大,表示该溶液中电荷传递的阻力越大,电化学反应的活性也越低。反之,则电荷传递阻力小,电化学反应活性高^[9-10]。从图3中可以看出,四种铝合金材料均在2号汽车防冻液中,阻抗谱图低

表2 铝合金在不同汽车防冻液中的极化曲线参数拟合结果

Tab.2 Fitting results of polarization curve parameters of several aluminum alloys in different automotive antifreeze solutions

样品名称	$i_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_0/V
2024-1	5.0776×10^{-6}	-0.61923
2024-2	4.7833×10^{-7}	-0.37921
LY12-1	3.5776×10^{-5}	-0.53004
LY12-2	1.4956×10^{-6}	-0.49009
ZL101-1	5.4564×10^{-5}	-0.54016
ZL101-2	6.9375×10^{-6}	-0.40265
LM-1	2.4851×10^{-6}	-0.91971
LM-2	1.5774×10^{-6}	-0.82428

频区容抗弧较大,说明在该溶液中电荷传递阻力最大,电化学反应活性最低,因此,四种铝合金材料在2号防冻液中的宏观腐蚀速率较低,该结论与极化曲线中的腐蚀电流密度所体现的结果一致。

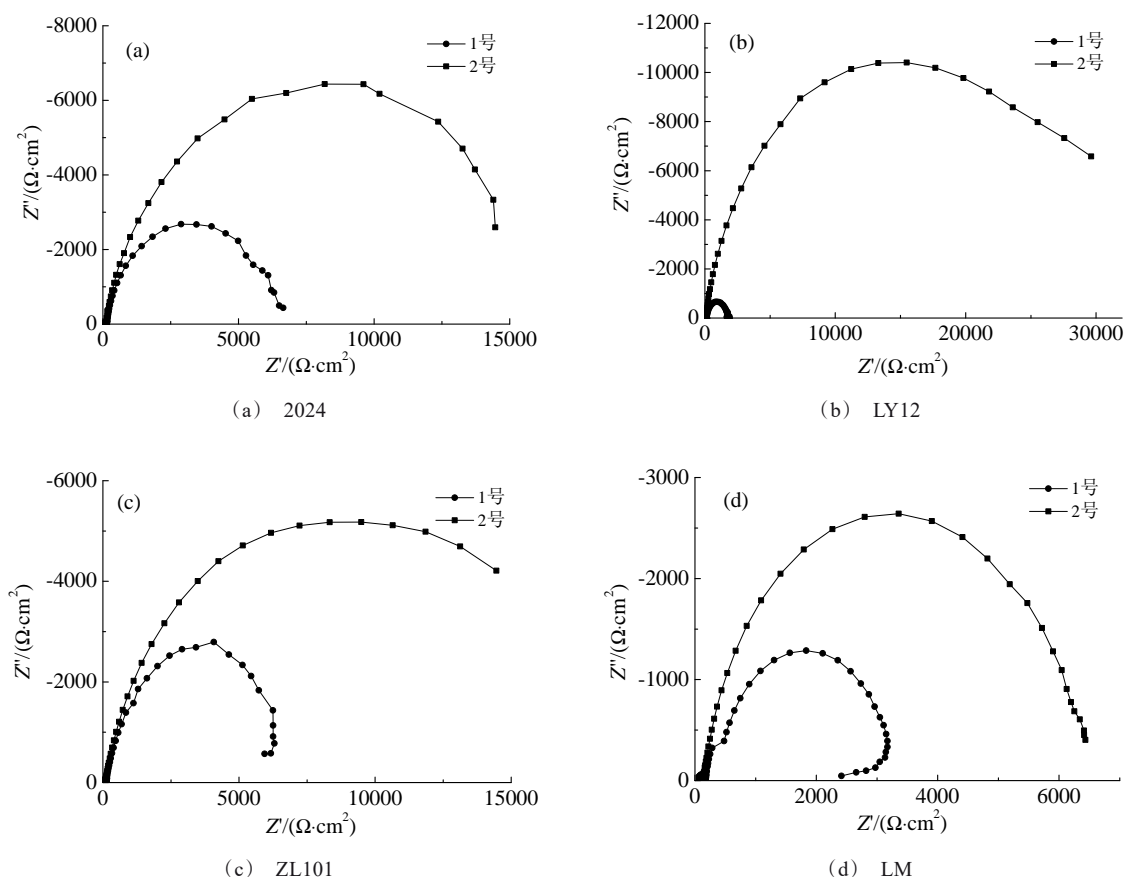


图3 几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的阻抗谱图

Fig.3 Impedance spectra of several aluminum alloys in different automotive antifreeze solutions

对几种铝合金材料在不同汽车防冻液中的交流阻抗谱进行拟合,等效电路以及拟合结果如图 4 和表 3 所示。

R_s 表示处在金属电极与参比电极间的溶液层电阻, CPE 表示金属表面双电层电容, R_t 表示溶液电荷传递电阻。

表 3 几种铝合金在不同汽车防冻液中的阻抗谱拟合结果

Tab.3 Fitting results of impedance parameters of several aluminum alloys in different automotive antifreeze solutions

样品名称	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE-T}/(\times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2)$	CPE-P
2024-1	135.60	6445	1.555	0.88385
2024-2	130.20	15748	1.2065	0.86559
LY12-1	106.50	1696	3.3187	0.83666
LY12-2	72.16	29174	2.2013	0.84559
ZL101-1	112.60	6716	3.7901	0.82847
ZL101-2	81.19	16107	5.1598	0.80447
LM-1	168.50	2940	2.1211	0.88362
LM-2	123.00	6450	2.1550	0.85425

从表 3 可知,四种铝合金材料均在 2 号汽车防冻液中的电荷转移电阻 R_t 较大,电荷转移电阻 R_t 的大小一定程度上体现了电极表面反应速率大小,与腐蚀电流密度所表征的腐蚀速率一致。

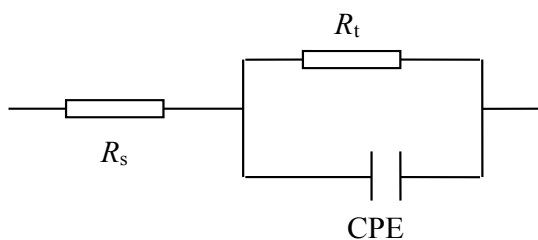


图 4 几种铝合金在不同汽车防冻液中的阻抗谱等效电路图

Fig.4 Electrochemical equivalent circuit for EIS fitting of several aluminum alloys in different automotive antifreeze solutions

3 结论

本文采用静态失重法、极化曲线法和交流阻抗法考察了 2024 铝合金, 铝 LY12, 铸铝 ZL101 和铝镁合金等四种铝合金材料在市售两种常见汽车防冻液中的腐蚀行为。

(1)静态失重法结果表明,四种铝合金材料在汽车防冻液中的初期腐蚀速率相差甚远,其中铝 LY12 最大,2024 铝合金则最小;四种铝合金材料的腐蚀速率会随腐蚀时间的延长而减小,在 10 d 时达到最小;四种铝合金材料在 2 号汽车防冻液中的腐蚀速

率普遍要低于 1 号,说明在 2 号汽车防冻液中抗腐蚀性最好。

(2)极化曲线结果表明,四种铝合金材料在 2 号汽车防冻液中腐蚀电流密度更小,腐蚀电位更正,说明铝材在 2 号汽车防冻液中不易被腐蚀。

(3)交流阻抗谱图结果表明,四种铝合金材料在 2 号汽车防冻液中低频区容抗弧更大,电荷通过双电层传递的阻力更大,电化学反应的活性更低,腐蚀速率更小。

综合说明,2 号汽车防冻液对四种铝合金材料的腐蚀最轻,较适宜于铝合金材料的汽车发动机使用。

参考文献

- [1] 郑晖, 赵曦雅. 汽车轻量化及铝合金在现代汽车生产中的应用[J]. 锻压技术, 2016, 41(2): 1-6.
Zheng H, Zhao X Y. Lightweight automobile and application of aluminum alloys in modern automobile production[J]. Forging & Stamping Technology, 2016, 41(2): 1-6 (in Chinese).
- [2] 张勇. 汽车轻量化及铝合金在现代汽车生产中的应用[J]. 内燃机与配件, 2017(14): 38-39.
Zhang Y. Lightweight automobile and application of aluminum alloys in modern automobile production[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2017(14): 38-39 (in Chinese).
- [3] 李龙, 夏承东, 宋友宝, 等. 铝合金在新能源汽车工业的应用现状及展望[J]. 轻合金加工技术, 2017, 45(9): 18-

- 25+33.
- Li L, Xia C D, Song Y B, et al. Application status and outlook of aluminum alloys in new energy vehicles[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2017, 45(9): 18-25+33 (in Chinese).
- [4] 熊道宽. 铝合金在汽车冷却液中的腐蚀机理与防护技术应用分析[J]. 科技与创新, 2016(8): 149.
- Xiong D K. Corrosion mechanism and application analysis of protection technology of aluminum alloy in automotive coolant[J]. Science and Technology & Innovation, 2016(8): 149 (in Chinese).
- [5] 李凌杰, 王莎, 肖印, 等. AM60 镁合金在汽车发动机冷却液中的腐蚀电化学行为[J]. 电化学, 2010, 16(4): 425-429.
- Li L J, Wang S, Xiao Y, et al. Corrosion electrochemical behavior of AM60 magnesium alloys in automobile engine coolants[J]. Electrochemistry, 2010, 16(4): 425-429 (in Chinese).
- [6] 张钱斌, 周添红. 汽车发动机冷却液中 AZ91D 镁合金的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2015, 48(7): 55-57+65.
- Zhang Q B, Zhou T H. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in automotive engine coolant[J]. Materials Protection, 2015, 48(7): 55-57+65 (in Chinese).
- [7] 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 Al-alloys 3A21, 5A05 and 6063 in low conductive ethylene glycol coolant[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(5): 507-514 (in Chinese).
- [8] Araghchi M, Mansouri H, Vafaei R, et al. A novel cryogenic treatment for reduction of residual stresses in 2024 aluminum alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 689(3): 48-52.
- [9] 贾睿程. 铝合金 AA2024、AA6061 和 AA7075 电化学腐蚀行为[D]. 内蒙古科技大学, 2012.
- [10] Wu M, Liu Y Z, Wang T, et al. Deformation behavior and characteristics of sintered porous 2024 aluminum alloy compressed in a semisolid state[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 674(9): 144-150.