

NaCl 溶液中 Al-Li 合金腐蚀过程的电化学特征 *

李劲风¹⁾ 张 昭¹⁾ 程英亮¹⁾

曹发和¹⁾ 王建明¹⁾ 张鉴清^{1,2)} 曹楚南^{1,2)}

1) 浙江大学化学系, 杭州 310027

2) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘 要 采用电化学噪声技术, 结合电化学阻抗谱及极化曲线测量, 研究了峰时效 AA2195-T8 铝合金在 3.0%NaCl 溶液中的腐蚀电化学特征. 结果表明, 腐蚀初期, 合金表面钝化膜上不断有孔核的形成与修复, 并导致阻抗谱上感抗成分的存在. 随腐蚀时间的延长, 其感抗成分消失且阻抗模值降低. 阳极极化时, 由于其孔蚀电位与自腐蚀电位接近, 钝化电位区间很小; 随腐蚀时间的延长, 极化电阻先增加而后减小, 自腐蚀电流则呈相反趋势变化.

关键词 AA2195-T8 铝合金, NaCl 溶液, 腐蚀, 电化学噪声, 阻抗谱, 极化曲线

中图分类号 TG174.3, O646

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)07-0760-05

ELECTROCHEMICAL FEATURES OF THE CORROSION OF AN ALUMINUM-LITHIUM ALLOY IN 3.0% NaCl SOLUTION

LI Jinfeng¹⁾, ZHANG Zhao¹⁾, CHENG Yingliang¹⁾, CAO Fahe¹⁾, WANG Jianming¹⁾, ZANG Jianqing^{1,2)}, CAO Chunan^{1,2)}

1) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Jinfeng, Tel: (0571)87952318, E-mail: jfli2000@163.net

Supported by National Nature Science Fundament of China(No.50071054) and National Key Basic Research and Development Programme of China(No.G19990650)

Manuscript received 2001-10-16, in revised form 2002-01-30

ABSTRACT The electrochemical features of the corrosion of AA2195-T8 aluminum alloy in 3.0% NaCl solution were studied by electrochemical noise(EN) technique, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and potentiodynamic scanning(PDS). At the initial stage, the pitting cores are formed and the passive film is repaired continuously, which results in the inductive component in the electrochemical impedance spectrum. With prolonging the immersion time, the inductive component is disappeared gradually, and the impedance module is decreased largely. The passive region is very small, due to the little difference between pitting corrosion potential (E_{pit}) and self-corrosion potential (E_{corr}). The polarization resistance (R_p) is increased and then decreased as the immersion time is prolonged, the self-corrosion current is changed in the form of reverse tend.

KEY WORDS AA2195-T8 aluminum alloy, NaCl solution, corrosion, electrochemical noise(EN), electrochemical impedance spectroscopy(EIS), potentiodynamic scanning(PDS)

Al 合金中 Li 的加入, 可以提高 Al 合金的强度、刚度及弹性模量, 而且由于 Al-Li 合金具有重量轻、高的比

强度、优良的低温性能及卓越的超塑性性能, 是理想的航空航天材料^[1-3], 在世界范围内掀起了 Al-Li 合金研究热潮. 对于其加工过程及如何提高其强度, 已进行了许多研究, 而对其腐蚀性能及腐蚀特征研究的较少.

在材料的腐蚀过程中, 可利用其本身电化学状态参量(如电极电位、外测电流密度)的随机非平衡波动现象——即电化学噪声(electrochemical noise, EN), 监测材料的腐蚀过程^[4]. 相对于诸多传统的腐蚀检测技术, 它

* 国家自然科学基金 50071054 和国家重点基础研究发展规划基金资助 G19990650 项目

收到初稿日期: 2001-10-16, 收到修改稿日期: 2002-01-30

作者简介: 李劲风, 男, 1971 年生, 博士后

有许多突出的优点: (1) 它是一种原位无损监测技术, 而极化曲线的测量将对电极材料造成损伤; (2) 无需预先建立被测体系的电极过程模型; (3) 它无需满足阻抗测试的三个基本条件, 而阻抗测试时必须同时满足因果性条件(即输出信号只是对于所给的扰动信号的响应)、线性条件(即输出的响应信号与对输入的扰动信号之间应存在线性函数关系)及稳定性条件(即要求对系统的扰动停止后, 系统能够恢复到原先的状态); (4) 监测设备简单, 且可实现远距离监测。由于这些优点, 电化学噪声技术已逐渐成为一种重要的腐蚀电化学测试手段, 被广泛地用来研究金属腐蚀过程的规律, 并取得了一系列的进展^[5]。Hladky 和 Dawson^[6,7] 研究了 Cu, Al 和低碳钢在海水中的腐蚀现象, 认为可根据其电位噪声的谱功率密度 (SPD) 曲线特征, 判断材料孔蚀、裂蚀或均匀腐蚀的类型; Magino 等^[8] 研究了 304 不锈钢在 NaCl 溶液中的腐蚀行为后, 认为可根据噪声电位升、降的速度特征来判断材料的孔蚀或裂蚀类型; 曹楚南等^[9-11] 认为噪声电位的突然负移后缓慢回复对应于蚀孔核的形成而后钝化膜的修复。

然而电化学噪声在材料腐蚀科学上的应用还极不成熟, 目前所积累的 EN 数据尚不丰富, EN 信号与材料腐蚀现象的关系仍有待进一步研究。尽管如此, 它已表现出极大的生命力。因此, 本文通过极化曲线测量及电化学阻抗谱 (EIS) 技术, 结合 EN 技术, 研究了 Al-Cu-Li-Mg-Ag 合金在 3.0%NaCl 溶液中的腐蚀电化学特征。

1 实验方法

实验采用 AA2195-T8 铝合金 (峰时效) 作为研究电极, 其化学成分 (质量分数, %) 为 Cu 4.0, Li 1.0, Mg 0.4, Ag 0.4, Zr 0.14。研究电极采用环氧树脂密封, 工作面经打磨、抛光、除油、清洗后在空气中自然干燥。试验溶液 (1.5 L, 3.0% NaCl, pH=7.0) 采用去离子水和分析纯无水 NaCl 配制而成。

1.1 电位噪声测试

实验以 SCE 为参比电极, 采用异种双电极系统测量合金电极自腐蚀电位的变化。为避免受功频的干扰, 实验系统置于屏蔽箱中。合金电极自腐蚀噪声电位经低频前置放大器 (PARC113) 放大 1000 倍后输入 CF-500 型 FFT

分析仪, 同时连续测量并储存合金电极的电位噪声曲线及其 SPD 谱线, 测量结果由 CX-446 X-Y 记录仪打印输出。试验装置如图 1 所示。

1.2 电化学阻抗谱及极化曲线测量

合金电极在 NaCl 溶液中浸泡不同时间后, 分别进行电化学阻抗谱及极化曲线测量。阻抗谱采用以 SCE 为参比电极, Pt 电极的辅助电极的三电极系统进行测量, 在 ZPlot 1280 电化学测量单元 (electrochemical measurements unit) 于开路电位稳定时进行, 激励信号幅值为 5 mV 的正弦波。测量频率范围为 20000—0.005 Hz。

极化曲线采用上述相同的三电极体系, 在 Solartron 1287 电化学界面 (electrochemical interface) 上进行。测定开路电位 (V_{op}) 后, 先进行阴极极化, 然后进行阳极极化。扫描范围为 $E_{op}-0.3$ V 至 $E_{op}+1.3$ V, 扫描速率为 0.2 mV/s。

2 实验结果与讨论

2.1 电位噪声

实验中发现, 当合金电极浸入 NaCl 溶液中, 即产生非常强烈且连续的电位波动。随着浸泡时间的延长, 逐渐转变为非连续的尖峰波动, 即所谓的“闪烁”电位噪声。时间进一步延长 (浸泡约 2880 min), 尖峰“闪烁”电位噪声基本消失, 电极电位波动很小; 经金相显微镜观察, 此时合金电极表面已生成了一层腐蚀产物膜。典型的电位噪声谱线如图 2a 所示。其中 A 区为浸泡初期的连续正移而后降低的密集电位波动, B 区为呈一定规律性连续负移而后逐渐正移的尖峰波动, C 区为非连续负移而后逐渐正移的尖峰波动, 而 D 区为浸泡后期发生稳定孔蚀时的微小电位波动。图 2b 所示为经 FFT 转换后与之相应的 SPD 曲线, D 区因为谱功率密度低于背景白噪声水平而不能在图上反映出来。

根据 B, C 区电化学噪声电位的某些特征, 即电位波动突然快速负移至某一极大值而后逐渐正移, 可以推测, 此时合金电极表面发生了孔核, 而后由于孔核处钝化膜的修复, 从而导致电位的正移^[9,11]。而 A 区密集正移后降低的噪声电位可能表示浸泡初期 Cl^- 的吸附与解吸。一般而言, 孔核主要形成于吸附 Cl^- 的活性点处; 稳定孔

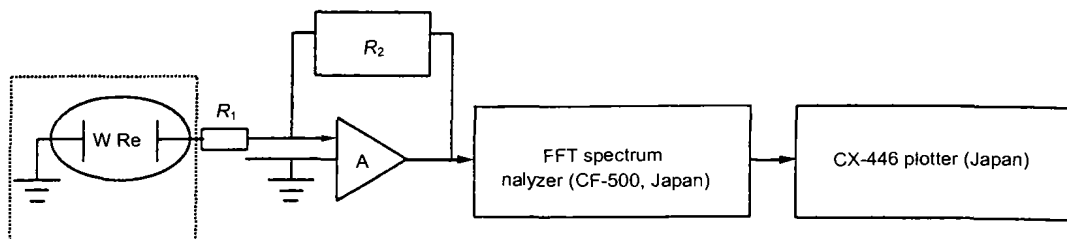


图 1 噪声电位测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical noise experiment

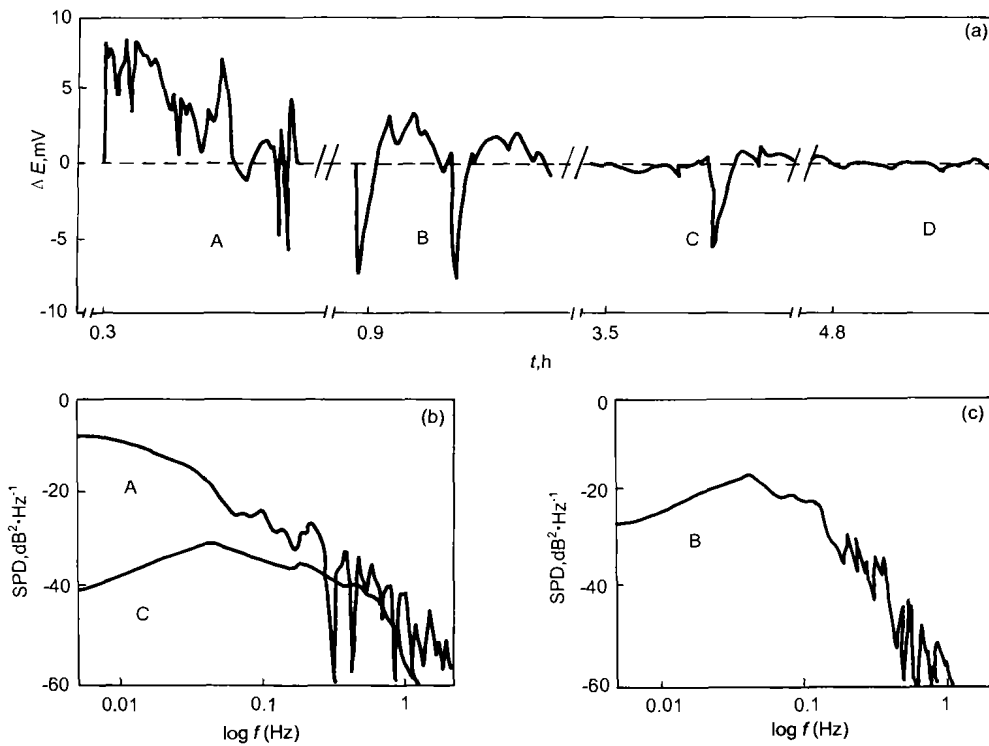


图2 AA2195-T8 铝合金电极典型电位噪声曲线及其谱功率密度曲线
Fig.2 Potential-time curves (a) and SPD curves (b, c) of AA2195-T8 aluminum alloy
(A—0.5 h; B—0.9 h; C—3.5 h; D—48 h)

蚀起源于腐蚀金属电极表面形成钝化膜的平衡电位负,以至于破坏的表面钝化膜不能修复而造成的;但形成孔核时产生的阳极电流有时则可促进钝化膜的修复. B区的这种特征波动的连续性则表明了合金表面孔核形成与钝化膜修复的随机连续性;随着浸泡时间的延长,合金表面活性点减少,新的孔核形成机率逐渐降低.孔蚀特征在SPD曲线低频区表现为白噪声,高频区表现为 $1/f^n$ 噪声.

2.2 电化学阻抗谱

图3,4所示为AA2195-T8合金在3.0%NaCl溶液中浸泡不同时间时所测量的电化学阻抗谱.由图可知,当浸泡5.5h时,阻抗谱高频部分为一容抗弧,低频数据则呈现感抗特征,即低频数据进入第四象限;而浸泡时间延长至24h,容抗弧直径小.浸泡48h后,感抗成分减弱.浸泡时间进一步延长,低频感抗特征消失,取而代之的是低频容抗弧,而高频部分仍为一容抗弧,阻抗谱由具有两个时间常数的容抗弧组成,且容抗弧直径逐渐减小.浸泡后期(282h)由一个容抗弧组成,阻抗模值下降.

在腐蚀介质中金属电极表面有钝化膜覆盖的条件下,膜的消长主要由以下三个步骤组成.第一个步骤是发生于金属/钝化膜界面处金属离子离开晶格的过程,它不是整个过程的控制步骤;第二个步骤是钝化膜中金属离子由内侧向外侧迁移的在传质过程,其离子迁移的等效电

阻可用 R_f 表示;第三个步骤发生于钝化膜/溶液界面处,即到达钝化膜表面的金属离子首先与吸附在膜表面活性区域的阴离子形成新的钝化膜或表面络合物,与此同时膜的表层或表面络合物脱离表面进入溶液,这一过程等效电阻用 R_s 表示,可理解为线性极化范围内的极化电阻.经过推导,曹楚南等^[12]导出整个过程尚未进入稳定孔蚀发展期时其Faraday导纳 Y_F 为

$$Y_F = \frac{1}{R_f} + \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_f} \right) \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (1)$$

其中, $\tau = q/\alpha(\alpha \approx 0.5)$, $q = (D \cdot F)/M$, R_f 指钝化膜中金属离子由内侧向外侧迁移的等效电阻, R_s 指到达钝化膜外层的金属离子与膜外层吸附阴离子形成表面络合物后溶入腐蚀介质的等效电阻, ω 指电化学阻抗测量扰动的正弦波角频率, M 为表面物质克当量, D 为表面粒子物质的密度, F 为Faraday常数.

当电极表面活性点处 R_s 下降, $R_s < R_f$ 时,由式(1)可知

$$Y_F = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_0 + j\omega L} \quad (2)$$

其中

$$R_0 = \frac{R_f \cdot R_s}{R_f - R_s} > 0$$

$$L = R_0 \cdot \tau$$

式 (2) 所示 Faraday 阻抗的等效电路即相当于电阻 R_0

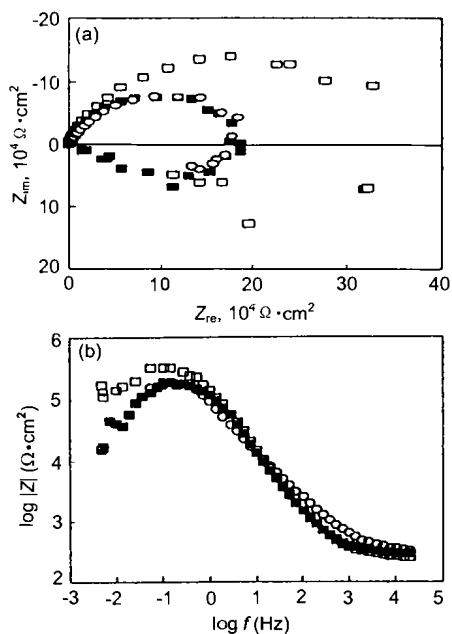


图 3 浸泡前期 AA2195-T8 铝合金电化学阻抗谱

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) diagrams of AA2195-T8 aluminum alloy immersed in NaCl solution

□ — 5.5 h ■ — 24 h ○ — 48 h

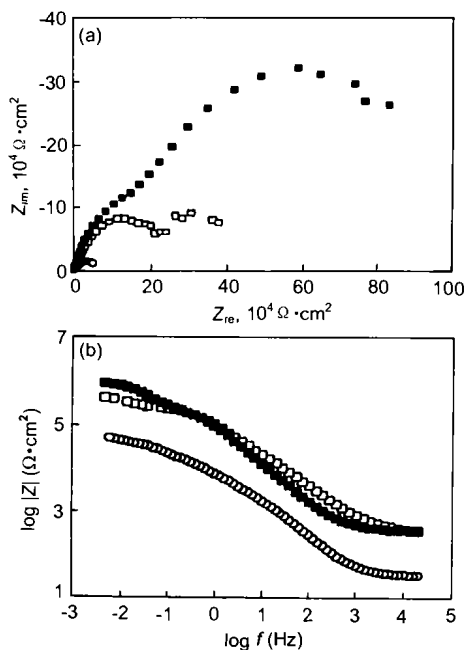


图 4 浸泡后期 AA2195-T8 铝合金电化学阻抗谱

Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) diagrams of AA2195-T8 aluminum alloy in NaCl solution

■ — 91 h □ — 164 h ○ — 282 h

与电感 L 串联后再与 R_f 并联的电路. Faraday 导纳 Y_f 中电感 L 的存在导致浸泡初期 (相当于孔蚀诱导期) 阻抗谱中低频感抗弧的存在. 随着浸泡时间的延长, 钝化膜将不断减薄, R_f 及 τ 下降, 因而导致阻抗谱中感抗成分减弱. 当浸泡时间足够长时, 钝化膜减薄并穿孔, 进入孔蚀稳定生长阶段. 此时上述第三个步骤不复存在, 阻抗谱中感抗成分消失, 并出现第二个容抗弧. 当腐蚀时间进一步延长, 钝化膜消失, 阻抗谱只有一个容抗弧存在.

合金在浸泡初期低频感抗弧的存在说明电极一直处于孔蚀诱导期而没有形成稳定蚀孔. 结合电位噪声分析结果, 可以认为电位噪声曲线 (图 2) 上 B, C 时间段合金电极处于不稳定孔蚀状态, 电位噪声的尖峰波动反映了合金表面钝化膜上不断有孔核的形成及钝化膜的修复.

2.3 极化曲线

图 5 所示为浸泡不同时间后的极化曲线. 由图可知, 阴极极化结束后开始进行阳极极化时, 在很小的阳极极化电压范围内表现出一定的“钝化”特征. 然而由于 Al-Li 合金孔蚀电位与其自腐蚀电位极其接近^[13], 这种“钝态”特征与 AAAA7075-T6, AA2090-T8E41, AA8090-T851 合金^[13] 及 AA2024-T3 合金^[14] 在 NaCl 溶液中的阳极极化时所表现出的“钝态”行为有很大的差异, 其中

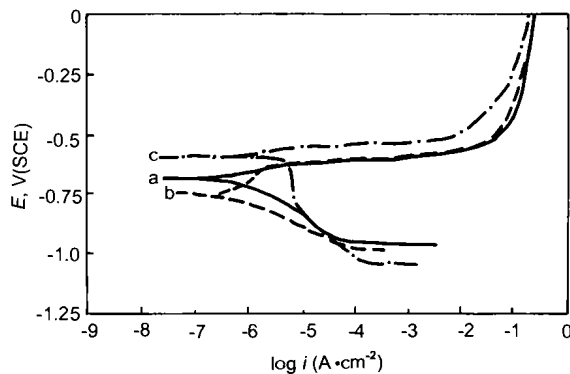


图 5 AA2195-T8 铝合金在 3.0%NaCl 溶液中极化曲线

Fig.5 Polarization curves of AA2195-T8 aluminum alloy immersed in 3.0% NaCl solution for 1 h (a), 46 h (b) and 109 h (c)

表 1 AA2195-T8 铝合金在 3.0%NaCl 溶液中电化学腐蚀参数

Table 1 Polarization characteristics for AA2195-T8 aluminum alloy in 3.0% NaCl solution

| Immersion time h | E_{corr} V_{SCE} | i_{corr} A/cm^2 | R_p Ω |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| 1.0 | -0.683 | 1.057×10^{-6} | 24675 |
| 46 | -0.747 | 8.285×10^{-7} | 31488 |
| 109 | -0.59 | 2.176×10^{-6} | 3635.1 |
| 308 | -0.589 | 2.105×10^{-5} | 1239.3 |

AA2024-T3 合金在 NaCl 溶液中钝化电压范围约 0.3—0.7 V^[14]; 这从一个侧面说明 AA2195-T8 在 NaCl 溶液中的耐蚀性能劣于上述几种合金. 通过极化曲线所测得各电化学腐蚀参数如表 1 所示. 极化电阻随浸泡时间的延长, 极化电阻先增加, 而后呈下降的趋势. 而自腐蚀电流则呈相反的趋势变化.

3 结论

(1) AA2195-T8 铝合金在 3.0% NaCl 溶液中浸泡时间的延长, 其自腐蚀电位噪声波动频率降低. 发生孔蚀时, 电化学噪声的 SPD 曲线在低频区为白噪声水平, 高频部分表现为 $1/f^n$ 噪声.

(2) 在 NaCl 溶液中浸泡初期, AA2195-T8 铝合金电化学阻抗谱有低频感抗弧的存在; 随浸泡时间的延长, 感抗成分逐渐消失且阻抗模值降低.

(3) 阳极极化时, 由于其孔蚀电位与自腐蚀电位接近, 钝化范围很小; 随腐蚀时间的延长, 极化电阻先增大而后减少, 而自腐蚀电流则呈相反趋势变化.

参考文献

- [1] Zhao Z L, Li X L, Xu Lei, Han D, Chen Z. *Chin J Nonferrous Met*, 1999; 9: 546
(赵志龙, 李晓玲, 徐磊, 韩栋, 陈铮. 中国有色金属学报, 1999; 9: 546)
- [2] Liu Z Y, Liu B, Deng X T, Lei Y. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10: 837
(刘志义, 刘斌, 邓小铁, 雷毅. 中国有色金属学报, 2000; 10: 837)
- [3] Jiang N, Xiang S G, Zheng Z Q. *Chin J Nonferrous Met*, 1999; 9: 694
(蒋呐, 向曙光, 郑子樵. 中国有色金属学报, 1999; 9: 694)
- [4] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, Petitti A, Amicci A D. *Corrosion*, 1997; 53(11): 860
- [5] Zhang Z, Zhang J Q, Li J F, Wang J M, Cao C N. *Acta Phys Chim Sin*, 2001; 17(7): 651
(张昭, 张鉴清, 李劲风, 王建明, 曹楚南. 物理化学学报, 2001; 17(7): 651)
- [6] Hladky K, Dawson J L. *Corros Soc*, 1982; 22: 231
- [7] Hladky K, Dawson J L. *Corros Soc*, 1981; 21: 317
- [8] Magino S I, Kawaguchi A, Hirata A, Osaka T. *J Electrochem Soc*, 1987; 134: 2993
- [9] Cao C N, Chang X Y, Lin H C. *J Chin Soc Corros Protect*, 1989; 9: 21
(曹楚南, 常晓元, 林海潮. 中国腐蚀与防护学报, 1989; 9: 21)
- [10] Zhang Z, Zhang J Q, Cheng Y L. *Chin J Nonferrous Met*, 2001; 11: 284
(张昭, 张鉴清, 程英亮, 中国有色金属学报, 2001; 11: 284)
- [11] Lin H C, Cao C N. *J Chin Soc Corros Protect*, 1986; 6: 141
(林海潮, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1986; 6: 141)
- [12] Cao C N, Wang J, Lin H C. *J Chin Soc Corros Protect*, 1989; 9: 261
(曹楚南, 王佳, 林海潮. 中国腐蚀与防护学报, 1989; 9: 261)
- [13] Garrard W N. *Corrosion*, 1994; 50(3): 215
- [14] Zhang Z, Zhang J Q, Shao H B, Wang J M, Cao C N. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2001; 11: 748