

0.1 mol/L NaCl 溶液中不同剥蚀程度 LY12CZ 合金的 EIS 特征*

张 正¹⁾ 宋诗哲^{1,2)} 墨淑芬¹⁾

1) 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072

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 通过 EXCO 溶液浸泡腐蚀实验制备了不同剥蚀程度的 LY12CZ 合金试样. 研究了不同剥蚀程度的 LY12CZ 合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 特征. 结果表明: 不同剥蚀程度的 LY12CZ 合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中, EIS 呈现不同特征; 根据电化学阻抗谱特征可区分铝合金的剥蚀状态. 研究结果为铝合金构件剥蚀的现场检测提供了必要的依据.

关键词 铝合金, 剥蚀, 电化学阻抗谱

中图法分类号 TG174.36

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)07-0754-05

EIS CHARACTERISTIC OF LY12CZ ALLOY WITH DIFFERENT EXFOLIATION CORROSION GRADES IN 0.1 mol/L NaCl SOLUTION

ZHANG Zheng¹⁾, SONG Shizhe^{1,2)}, MO Shufen¹⁾

1) School of Material, Tianjin University, Tianjin 300072

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

Correspondent: SONG Shizhe, professor, Tel: (022)27407338, Fax: (022)27407338,

E-mail: szsong@tju.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59899144-3) and National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650)

Manuscript received 2003-07-24, in revised form 2003-11-07

ABSTRACT LY12CZ alloy samples with different exfoliation corrosion grades were prepared by dipping in EXCO solution. EIS characteristic of samples in 0.1 mol/L NaCl solution was studied. The results show that the samples with different exfoliation corrosion grades in 0.1 mol/L NaCl solution are of different EIS characteristic which can be used to distinguish the exfoliation corrosion state. The results provide a necessary foundation for field-monitor of aluminum alloy exfoliation corrosion.

KEY WORDS aluminium alloy, exfoliation corrosion, EIS

高强铝合金是飞机制造中通常采用的结构材料. 剥蚀是铝合金一种特殊的局部腐蚀形态, 其腐蚀机理复杂. 剥蚀的发生缩短了高强铝合金材料使用寿命, 严重危害飞机的安全性. 因此, 铝合金剥蚀的监测有着重要的意义.

国际上通常采用 ASTM G34-79(EXCO) 等标准^[1]进行全浸实验, 目视定性评定剥蚀的等级, 从而确定材料

的剥蚀敏感性, 反映剥蚀的大致规律. Keddam 等^[2]与 Conde 等^[3]应用 EIS 研究了 EXCO 溶液中铝合金的剥蚀行为. EXCO 溶液中 Cl⁻ 浓度为 4 mol/L, NO₃⁻ 浓度为 0.6 mol/L, pH 值为 0.4. 在 EXCO 溶液中进行的铝合金剥蚀研究, 尚无法为大气、海水等自然环境现场条件下检测铝合金构件的剥蚀提供必要依据.

本文用 EXCO 溶液浸泡腐蚀制备不同剥蚀程度的 LY12CZ 试样, 金相显微镜观察其表面腐蚀形貌, 研究不同剥蚀程度的 LY12CZ 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的 EIS 特征. 高强铝合金材料广泛应用于大气环境. 潮湿大气环境和大气中存在的 Cl⁻ 是诱发铝合金剥蚀的重要环境因素, 故选择 0.1 mol/L NaCl 溶液作为 EIS 特征研

* 国家自然科学基金重大项目 59899144-3 和国家重点基础研究发展规划项目 G19990650 资助

收到初稿日期: 2003-07-24, 收到修改稿日期: 2003-11-07

作者简介: 张 正, 男, 1979 年生, 回族, 博士生

究的介质环境. 研究结果可作为含 Cl^- 潮湿大气环境下应用 EIS 现场监测铝合金剥蚀的依据.

1 试样制备及表面腐蚀形貌观察

1.1 试样制备

研究用铝合金为 LY12CZ 棒材, 直径为 30 mm. 线切割制成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 试样, 环氧胶泥涂封非工作面, 有效工作面积 1 cm^2 . 试样用金相砂纸依次打磨至 600 号, 蒸馏水冲洗, 酒精脱脂, 冷风吹干, 置入干燥器内 24 h 后备用.

EXCO 溶液浸泡制样, 采用国际通用标准 ASTM G34-79(EXCO). 制样分两组进行. A 组采用多个试样, 分别浸泡不同时间; 试样编号为 A*, * 代表试样浸泡时间 (h), 分别为 3, 6, 12, 24, 48, 96. 未浸泡试样以浸泡 0 h 代表. B 组采用同一个试样, 制样分多个浸泡时间段进行, 一个浸泡时间段完毕后对试样进行 EIS 测试, 测试完毕后试样继续进行 EXCO 溶液剥蚀浸泡, 浸泡时间累记; 试样代号为 B*, * 代表累积的浸泡时间 (h), 分别为

3, 6, 12; 22.5(编号简记为 B22), 32, 44, 55, 66, 76, 86, 96. 例如, 完好的 LY12CZ 试样浸泡 3 h 后进行 EIS 测试, 试样代号记为 B3; 测试完后继续浸泡 3 h, 则试样代号为 B6, 依次类推. 浸泡结束后, 蒸馏水冲洗去除试样表面残余 EXCO 溶液. 用蒸馏水再浸泡试样 20 min, 去除表面蚀坑及腐蚀产物缝隙中的残液. 蒸馏水再次冲洗并冷风吹干, 置于干燥器内备用.

1.2 表面腐蚀形貌

用带有 OLYMPUS DP12 数码相机的 OLYMPUS BX51M 金相显微镜, 观察 A 组试样表面腐蚀形貌. 图 1 示出了部分试样腐蚀形貌. 由图 1 可看出, 未浸泡试样 A0 表面无明显腐蚀痕迹, 在表层保护性氧化膜覆盖下, 试样完好. 试样 A3 表面出现局部点蚀蚀坑. A6 表面多处发生点蚀, 蚀坑分布具有一定规律性, 但与试样表面打磨划痕无关, 蚀坑有相互连接的趋势.

A12 中点蚀加深并扩大, 局部蚀孔在试样表层金属的覆盖下相互连通形成大的蚀坑, 表层局部未腐蚀金属发生浮起, 并伴有试样表面局部开裂. A48 表面破坏更加严

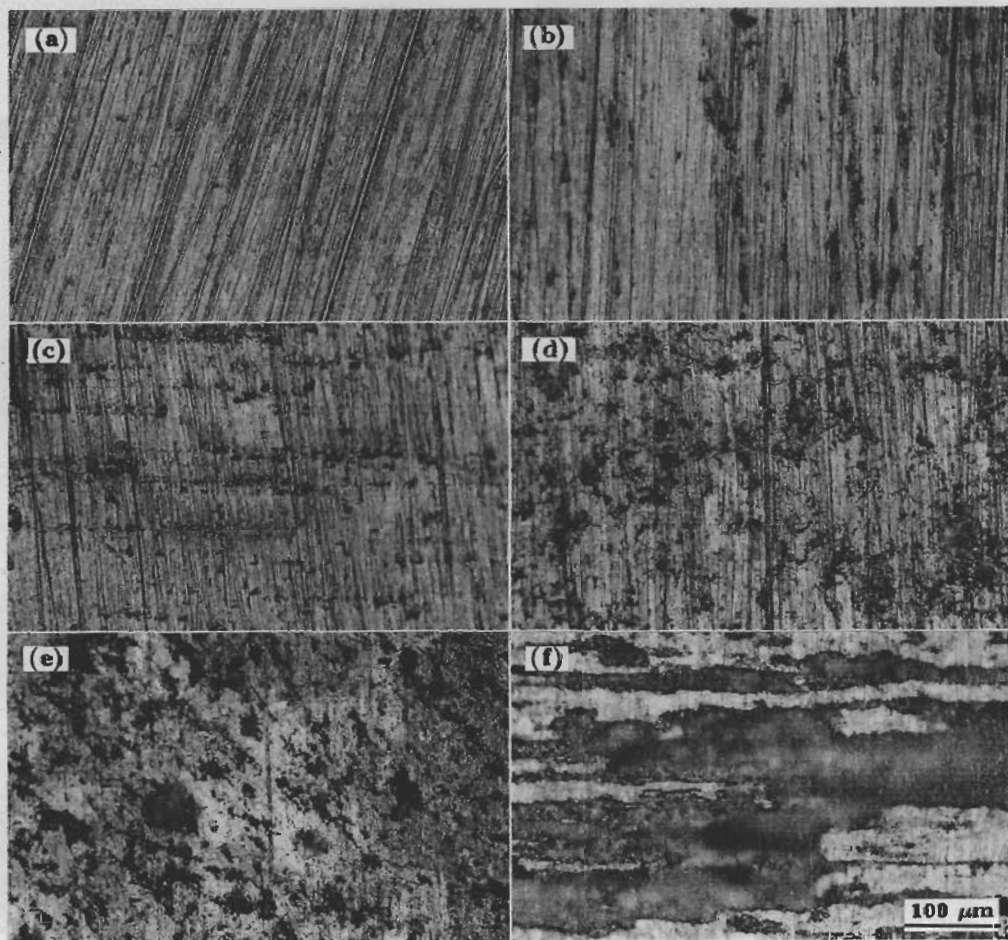


图 1 在 EXCO 溶液中浸泡不同时间的 LY12CZ 试样的表面腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of the LY12CZ samples of group A dipped in EXCO solution for 0 h (a), 3 h (b), 6 h (c), 12 h (d), 48 h (e), 96 h (f), showing corrosion pits initiating, amount increasing, scale cracking and exfoliating with increase of dipping time (continuously dipped specimens named as group A)

重, 剥蚀深入发展, 分布有很大的蚀坑, 以及剥蚀形成的裂纹. A96 试样表面发生了明显的具有一定方向性的开裂, 部分表层腐蚀产物及残存金属从试样表面剥落.

根据铝合金表面腐蚀形貌的不同特征可将剥蚀分为 4 个不同状态: 未腐蚀及腐蚀轻微 (A0)、点蚀萌生 (A3 和 A6)、剥蚀生成 (A12) 和剥蚀发展 (A48 和 A96).

2 电化学阻抗谱测试及特征解析

2.1 阻抗测试

测试系统由 PRINCETON 公司的 PARSTAT 2263 电化学测试系统和 PowerSuite 软件组成. 2263 通过 USB 接口与计算机连接. 施加正弦扰动幅值为 5 mV, 测试频率范围为 10^{-2} — 5.5×10^4 Hz, 对数扫频共测 50 个点. 采用三电极系统, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 实验在室温 25 ± 2 °C 下进行. 测试前试样在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 h. 测定试样在腐蚀电位下的 EIS 时, 用 Zview2.7 软件作图, 数据解析采用 Zsimpwin 软件.

A 组 7 个试样 EIS 测试结果由图 2 示出, B 组试样 EIS 谱图与 A 组相似. 由图 2 对照图 1 表面腐蚀形貌, 可看出不同剥蚀试样 EIS 特征不同, 可作为区分铝合金不同剥蚀程度的依据. A0 试样阻抗模值明显高于其他试样. 4 种剥蚀状态的 Bode 图相角峰有明显区别. A24, A48 和 A96 的 Nyquist 图具有明显扩散控制特征.

根据 EIS 特征可给出相应的电化学等效电路, 见图 3, 剥蚀发展阶段 EIS 用图 3b 解析, 其余腐蚀阶段用图 3a 解析. 溶液电阻为 R_L , C_d - R_r 为表征腐蚀反应的组元, C_e - R_c 为表征铝合金表面氧化膜的组元, 溶液扩散透过腐蚀产物层形成的 Warburg 阻抗用 W 表示.

2.2 未腐蚀试样和腐蚀轻微试样的 EIS 特征

图 4 中 A0 的 Nyquist 图高频部分呈现表征氧化膜的容抗弧, 低频率段容抗弧半径较大, 阻抗模值高; Bode 图在 10—1000 Hz 范围有明显的高频相角峰, 表明铝合金氧化膜对金属基体有良好的保护作用. B3 试样经过浸泡腐蚀, 腐蚀程度轻微, 氧化膜基本完好. 其 Bode 图相角峰出现的频率段以及 Nyquist 图曲线形状均与 A0 相同, 相角峰值和阻抗模值较 A0 小. 近似认为二者阻抗谱特征相同. 此类腐蚀阶段铝合金腐蚀反应电阻较大, 电化学等效电路中 C_d - R_r 组元起主导作用.

2.3 点蚀萌生的 EIS 特征

Cl^- 的存在促使铝合金氧化膜穿孔, 发生局部点蚀. 依据腐蚀形貌划分, A3 和 A6 分别为点蚀的发生和发展阶段. 图 5 中 A3 的 Nyquist 图高低频容抗弧半径均减小. B6 和 A6 的 EIS 曲线相似, Nyquist 图高低频容抗弧部分重叠, 阻抗模值下降. A6 的 Bode 图高频相角峰发生分离, 100—1000 Hz 段内峰值减小, 0.1—10 Hz 段出现新相角峰, 此特征在 A3 和 B6 上表现相对较弱.

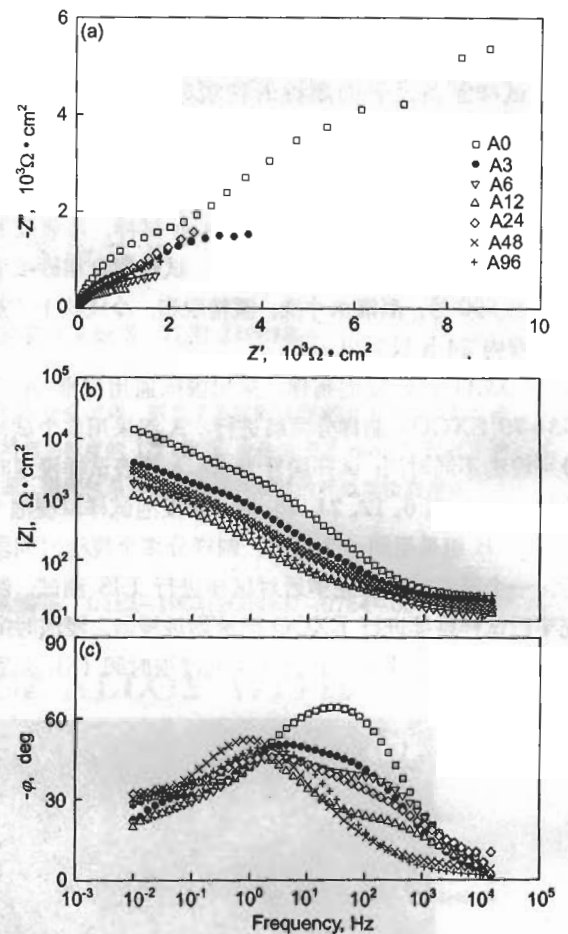


图 2 A 组试样在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的 EIS

Fig.2 EIS of samples A in 0.1 mol/L NaCl solution (the numbers behind A to be dipping times in EXCO solution)

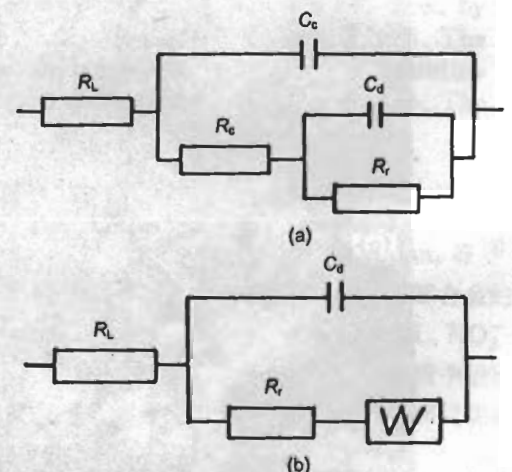


图 3 不同剥蚀程度 LY12CZ 试样在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的等效电路

Fig.3 Electrochemical equivalent circuits of LY12CZ samples with different exfoliation corrosion grades in 0.1 mol/L NaCl solution (a) corrosion stages (A0, A3, A6, A12) (b) exfoliation corrosion stages (A24, A48, A96)

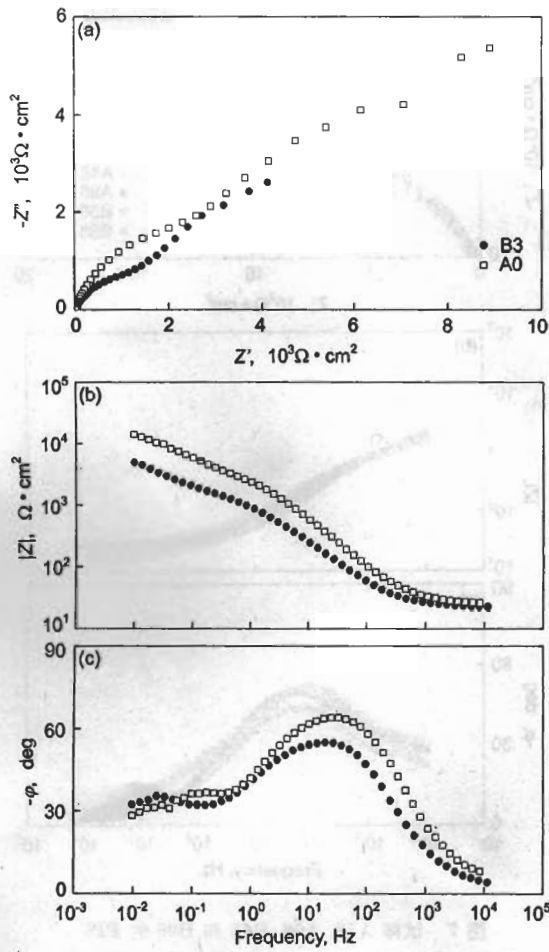


图 4 试样 A0 和 B3 的 EIS

Fig.4 EIS of samples A0 and B3 (the number 3 behind B to be dipping 3 h in EXCO solution)

A3 的 Nyquist 图曲线形状与腐蚀轻微试样基本相近, 但其 EIS 总体特征主要与 B6 和 A6 相似, 可综合将其 EIS 特征概括为: Nyquist 图表征氧化膜的高频容抗弧半径减小, Bode 图呈现重叠的 2 个相角峰, 表征氧化膜的高频相角峰减弱, 而表征腐蚀反应的低频相角峰显现. 电化学等效电路图 3a 中 C_d-R_r 组元和 C_c-R_c 组元较前一腐蚀阶段减小, C_d-R_r 组元减小幅度较大.

国内外大多数研究者认为剥蚀起源于晶间腐蚀, 剥蚀是晶间腐蚀的一种特殊形式 [4]. 由于本文研究手段的局限, 尚不能对点蚀和晶间腐蚀作出严格区分, 故仅从试样表面腐蚀形貌及阻抗谱特征上将其归为点蚀, 包括点蚀萌生、发展.

2.4 剥蚀生成的 EIS 特征

A12 表现形貌可看出, 蚀孔连接形成深的蚀坑. 腐蚀产生的不溶性腐蚀产物体积大于所消耗金属体积, 腐蚀产物的堆积和体积膨胀, 导致试样表层局部未腐蚀金属发生

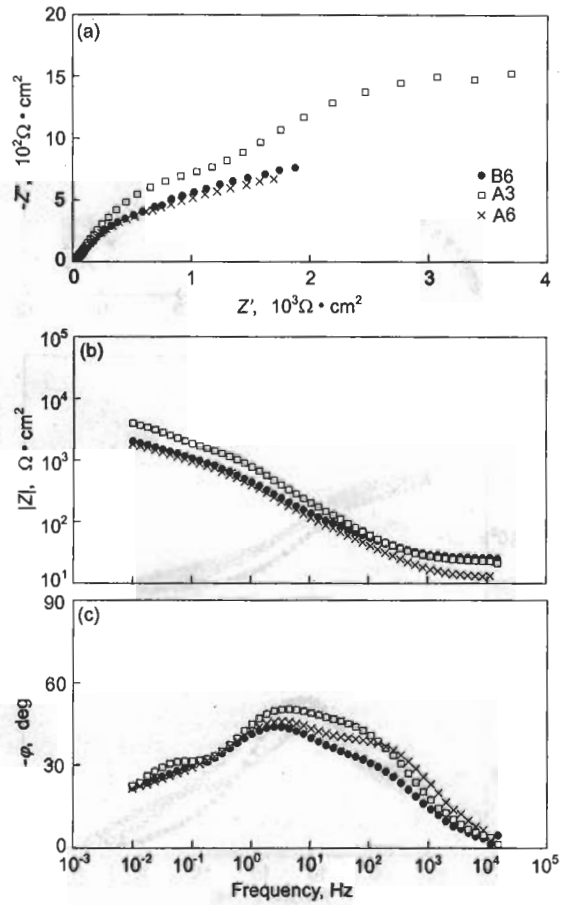


图 5 试样 A3, B6 和 A6 的 EIS

Fig.5 EIS of samples A3, B6 and A6 (the number behind B to be cumulative dipping time for a sample, for example, B6—dipping 3 h again after measuring of sample B3)

浮起, 并伴有试样表面局部开裂. 铝合金剥蚀在试样表层剥落浮起的残存金属及腐蚀产物覆盖下形成.

图 6 中 3 个试样处于剥蚀生成阶段, B22 和 A12 的 Nyquist 图高频容抗弧半径和阻抗模值减至最小, 合金表面氧化膜对金属基体的保护作用几乎消失; 腐蚀产物阻碍溶液向合金基体渗透扩散, B12 的 Nyquist 图低频段出现不明显的扩散控制特征. Bode 图表现为氧化膜形成的高频相角峰的变化, 100—1000 Hz 段内 A12 出现不明显相角峰, B12 和 B22 相角峰完全消失; 0.1—10 Hz 段 3 个试样出现表征腐蚀反应的低频相角峰.

剥蚀生成阶段 EIS 特征概括为: Bode 图高频相角峰趋于消失; 表征腐蚀反应的 0.1—10 Hz 低频相角峰趋于形成; Nyquist 图出现扩散控制特征. 此类剥蚀程度的试样, 金属表层氧化膜的保护作用完全丧失. 腐蚀已发展到铝合金基体内部. 剥蚀生成阶段电化学等效电路基本符合图 3a, 此时 C_c-R_c 组元作用已很微弱.

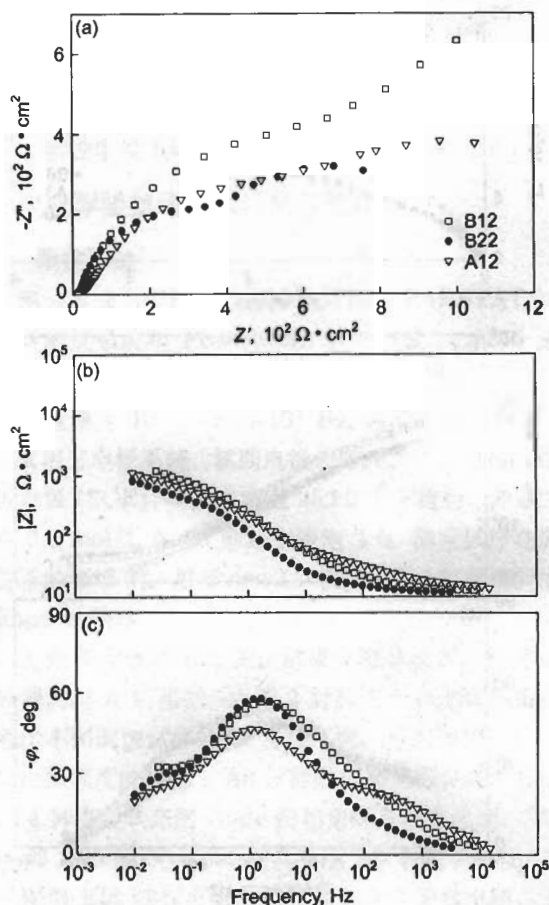


图6 试样 A12, B12 和 B22 的 EIS
Fig.6 EIS of samples A12, B12 and B22

2.5 剥蚀发展的 EIS 特征

铝合金腐蚀产物, 在剥蚀的发展过程中起到两个作用: 对腐蚀介质向金属基体的扩散传递形成机械阻挡; 在腐蚀产物体积膨胀形成的应力作用下, 挤裂铝合金表层腐蚀产物, 按一定方向形成裂纹, 促进剥蚀的形成和发展。

严重剥蚀的 LY12CZ 表面已出现明显的方向一致的开裂, 并伴有未腐蚀金属的浮起剥落。剥蚀开裂在一定程度上减弱了腐蚀产物层对腐蚀介质传递的机械阻挡作用, 加速了铝合金的剥蚀发展; 剥蚀加速发展又促进了腐蚀产物的堆积, 增强了其机械阻挡作用。这两种作用相互制约但总体趋向平衡, 剥蚀开始在金属基体稳定发展。

A 组中浸泡时间 ≥ 24 h 的试样, B 组中浸泡时间 ≥ 32 h 的试样, 两者的 EIS 曲线形状基本一致, 表明其具有相似特征。与剥蚀生成阶段 EIS 图比较, Bode 图上呈现单一低频相角峰; 腐蚀产物的机械阻挡作用在 Nyquist 图上体现为低频率段的 Warburg 阻抗。图 7 示出 4 个典型试样的 EIS 曲线, 反映了铝合金的剥蚀发展。其阻抗谱可等效为图 3b 电路, 前 3 个腐蚀阶段电化学等效电路中的 C_c-R_c 组元此时其作用完全消失。

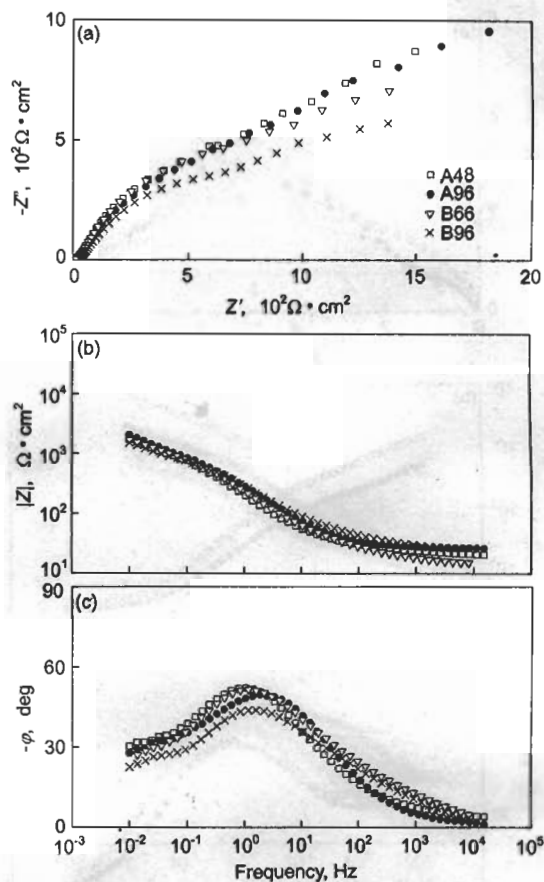


图7 试样 A48, A96, B66 和 B96 的 EIS
Fig.7 EIS of samples A48, A96, B66 and B96

3 结论

(1) 不同剥蚀状态的 LY12CZ 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的 EIS 特征明显不同。根据这些特征将阻抗谱归为 4 类: 未腐蚀及腐蚀轻微、剥蚀诱导、剥蚀生成和剥蚀发展。可由 EIS 谱图区分铝合金的不同剥蚀状态。

(2) 铝合金表面氧化膜的不同状态、金属腐蚀产物在剥蚀的形成发展过程中的作用、铝合金表面的腐蚀形貌特征, 均对应不同的 EIS 特征。其中 Bode 图相角峰的变化, 最具代表性。高频相角峰反映了铝合金表面氧化膜的状态; 腐蚀反应形成了低频相角峰。腐蚀产物的机械阻挡作用主要表现为 Nyquist 图低频率段的 Warburg 阻抗。

参考文献

- [1] Lee S, Lifka B W. *ASTM Special Technical Publication*. Philadelphia, PA, USA: ASTM, 1991: 1
- [2] Keddani M, Kuntz C, Takenouti H, Schuster D, Zuili D. *Electrochimica Acta*, 1997; 42(1): 87
- [3] Conde A, de Damborenea J. *Corros Sci*, 2000; 42: 1363
- [4] McNaughtan D, Worsfold M, Robinson M J. *Corros Sci*, 2003; 45: 2377