

模拟偏析相 Al_2Zn 在 3% NaCl 溶液中的电化学行为

刘 斌 齐公台 冉 伟 赵婷婷

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘要: 根据 Al-Zn-In 合金中偏析相 Al_2Zn 的元素组成熔炼出模拟偏析相合金,测试了模拟偏析相合金和 Al-Zn-In 合金的自腐蚀电位、极化曲线和交流阻抗谱.结果表明:相对于 Al-Zn-In 合金,模拟偏析相 Al_2Zn 自腐蚀速率小,自腐蚀电位负,呈现阳极性;Al-Zn-In 合金中的偏析相 Al_2Zn 与合金基体构成微区电偶腐蚀,受到阳极极化优先溶解,引起阳极电流效率的损失.

关键词: Al-Zn-In Al_2Zn 偏析相 电化学行为 电流效率

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)02-0093-04

1 前言

通过向纯 Al 中添加合金元素 Zn、Hg、In、Sn、Cd 等,可制得铝合金牺牲阳极材料.合金元素能破坏铝合金表面氧化膜而促进阳极活化溶解,但也因在 Al 中溶解度有限发生偏析而引起性能下降. Reboul 指出合金元素超过其最大溶解度时,便以偏析或金属间化合物的形式存在,这对铝合金的活化和电流效率有重要影响^[1]. Salina 发现 Zn 含量较低($\leq 5\%$)的 Al-Zn 合金组织表现为 α 固溶体和枝晶间金属化合物,枝晶间区及晶界区是腐蚀的引发部位,自腐蚀引起电流效率损失严重^[2,3]. Venugopal 认为 Al-Zn-In 合金中的合金基体沿晶界优先溶解,发生晶间腐蚀,引起晶粒脱落,使电流效率降低^[4]. Al-Zn-In 合金阳极微观成分分析表明,晶间析出相除含杂质元素 Fe、Si 等与 Al 形成的金属间化合物外,还含有 Al_2Zn 化合物^[5-9]. 目前对偏析相 Al_2Zn 引起阳极电流效率降低已有明确的认识,但对偏析相自身的电化学行为及偏析相引起阳极性能恶化的原因仍需进一步研究. 本文根据 Al-5% Zn-0.03% In 合金中出现的富 Zn 析出相,按其元素组成熔炼出模拟偏析相 Al_2Zn 合金,系统测试该模拟偏析相在 3% NaCl 溶液的电化学行为,探讨了 Al_2Zn 偏析相在 Al-Zn-In 合金阳极溶解过程中的作用及其对铝阳极性能的影响.

2 实验方法

将 Al 锭(99.99%) 在石墨坩锅中加热至 760℃ 保温 30min, 依次添加纯 Zn (99.99%)、纯 In (99.999%) 和除气剂 C_2Cl_6 , 搅拌均匀后在铸铁模具中浇铸成棒状, 自然冷却. 制备 Al-5% Zn-0.03% In 合金和模拟偏析相 Al_2Zn 合金, 组成为 Al-54.7% Zn. 将铸棒加工成 $\Phi 8\text{ mm} \times 14\text{ mm}$ 的圆柱电极.

电极工作面用 800# 金相砂纸打磨, 用乙醇、丙酮擦洗. 在 CS300 电化学测试系统上测量偏析相合金的开路电位、工作电位和动电位极化曲线, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 扫描速率为 1 mV/s. 交流阻抗谱的测试在 IM6 电化学工作站上进行, 极化幅值 5mV, 频率范围 $10^5\text{ Hz} \sim 10^{-2}\text{ Hz}$, 数据由软件 ZView2.1 模拟和绘图. 用 JSM-5510 型扫描电镜观察合金晶界偏析的形貌, 并用 EDAX 能谱仪对偏析相进行成分分析. 实验介质为 3% NaCl 溶液, 用 HCl 调节 pH 值为 6.2, 所用试剂均为分析纯, 实验温度为 $22\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

3 结果与讨论

3.1 合金中的偏析相

添加第四、第五组元的 Al-Zn-In 系合金是广泛应用的牺牲阳极材料, 合金元素含量超过其在 Al 中的最大溶解度时, 便以偏析相或者金属间化合物存在, 对 Al 的溶解和电化学性能有影响. Zn 是铝合金阳极的主要合金元素, 室温下在 Al 中的溶解度约为 2%, 当 Zn 含量为 4%~5% 时, 合金中析出 Al-Zn 化合物, 以离异共晶形式分布于晶界^[10]. In 是主

定稿日期: 2006-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(50671041)

作者简介: 刘斌, 男, 1982 年生, 硕士, 研究方向为金属腐蚀与防护

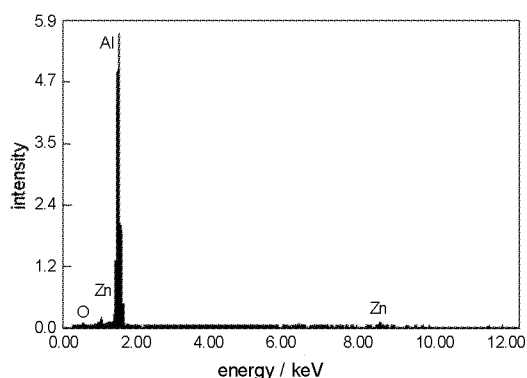


Fig. 1 EDAX spectrum of the grain-boundary segregation in Al-5% Zn-0.03% In alloy

要活化元素,在 Al 中的最大溶解度只有 0.01%,但对铝合金的电位和活化溶解过程均有显著影响,主要在晶内以单质形式存在于弥散相中^[8].

图 1 是 Al-5% Zn-0.03% In 合金晶界析出物的 EDAX 能谱曲线,晶界偏析相成分主要含 Al、Zn 和少量氧. Ashok 指出 Al-Zn-In 阳极中析出相为 AlIn 和 Al_2Zn ^[6]. 多元合金 Al-Zn-In-Sn-Mg-RE 合金中也析出 $Al_2Mg_3Zn_3$ (τ 相)、 Al_3Mg_2 (β 相)、 Al_3Fe 和 Al_2Zn 等,这些析出物易引起晶间腐蚀和晶粒脱落,使阳极性能恶化^[7]. 可以看出 Al_2Zn 偏析相广泛存在于 Al-Zn-In 合金中.

3.2 开路电位和工作电位

监测模拟偏析相合金和 Al-Zn-In 合金在 3% NaCl 溶液中的开路电位,结果见图 2. 浸入 3% NaCl 溶液初期电位都随时间的延长有所正移,这是由于表面氧化膜不断水化而引起的. Al_2Zn 偏析相开路电位稳定在 -1040 mV,比 Al-Zn-In 合金的开路电位(-965 mV)要负 75 mV. 根据牺牲阳极电化学性能测试标准,测定 1 mA/cm² 恒电流阳极极化时偏析相合金和 Al-Zn-In 合金的电位,偏析相的工作电位稳定在 -1026 mV,Al-Zn-In 合金的工作电位稳定在 -958 mV,两者相差近 70 mV.

以上结果表明,在 3% NaCl 溶液中,无论是在自然状态下,还是在合金阳极工作状态下(一般在 1 mA/cm² 阳极极化下溶解),Al-Zn-In 合金阳极中的 Al_2Zn 偏析相与阳极本身可以构成电偶腐蚀电池. 其中偏析相作为腐蚀电池阳极不断溶解,而 Al-Zn-In 合金作为腐蚀电池阴极发生析氢还原反应. 因此,当铝合金阳极工作时,其中晶界的 Al_2Zn 偏析相将作为阳极区优先溶解,一方面活化铝合金阳极表面,另一方面引起自腐蚀,造成电流效率的损耗. Al-Zn-In 合金阳极的开路电位稳定在

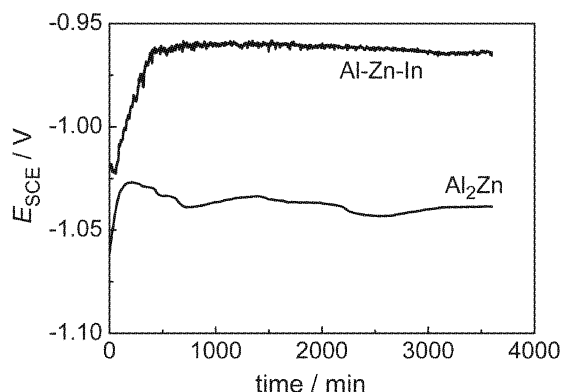


Fig. 2 Open circuit potential vs. time plots of Al-Zn-In and Al_2Zn alloys in 3% NaCl solution

-965 mV,这和 Cl^- 在纯金属 Zn 吸附对应的零电荷电位(-960 mV)比较接近^[11],意味着元素 Zn 对降低阳极点蚀电位起主要活化作用.

3.3 动电位极化曲线

铝合金在 3% NaCl 溶液中的阴极过程为析氢反应,阳极过程是金属的离子化. 动电位极化曲线图 3 显示,偏析相合金的阴极极化斜率比 Al-Zn-In 合金的要小,但相同阴极电位下析氢速率却较小,这是因为偏析相中元素 Zn 含量较高,而 Zn 是一种高氢过电位金属. 两者的阳极极化曲线形状相似,但偏析相合金阳极极化斜率要大一些,溶解较困难. 偏析相合金和 Al-Zn-In 合金在 3% NaCl 溶液中的自腐蚀速率分别为 0.13 $\mu A/cm^2$ 和 0.94 $\mu A/cm^2$,Al-Zn-In 合金的溶解速率约为偏析相合金的 7 倍. 由此可以认为,当铝合金在 3% NaCl 中性溶液中溶解时,金属离子化过程对合金的溶解速率影响大,析氢过程对合金的溶解速率影响小. 这与合金元素 In 的作用有很大关系,偏析相合金中不含活化元素 In,离子化反应的活化能高,并成为铝合金阳极溶解的速度控制步骤. 但当在极化电位处于阳极工作电位

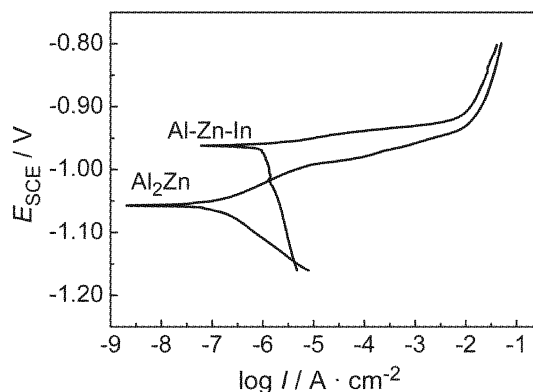


Fig. 3 Polarization curves of Al-Zn-In and Al_2Zn alloys in 3% NaCl solution

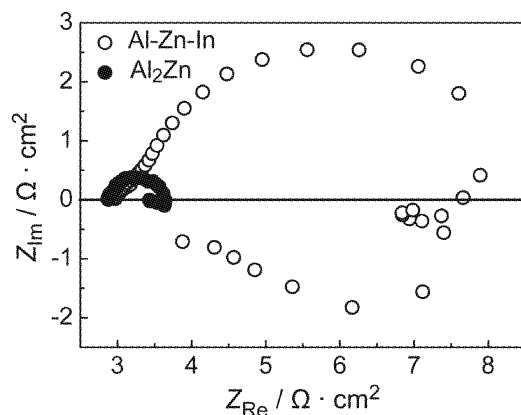


Fig. 4 EIS of Al-Zn-In and Al_2Zn alloys in 3% NaCl solution at $-900 \text{ mV}_{\text{SCE}}$

Table 1 Comparison of electrochemical parameters obtained by equivalent circuit simulation

alloys	R_s $/\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_t $/\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{dl} $/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	L $/\text{mH} \cdot \text{cm}^{-2}$
Al-Zn-In	3.07	3.392	282	9.95
Al_2Zn	2.89	0.564	689	30.4

时,偏析相合金活性溶解速率增大,如 -960 mV 时,溶解速度接近 $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

所以, Al_2Zn 偏析相自身溶解并不严重,但在受到阳极极化时溶解加快。如果铝合金阳极中存在较多的阳极性偏析相,会造成阳极效率的严重降低,尤其是分布于晶界的阳极性偏析相的溶解会引起阳极出现“粉化性”腐蚀和晶粒的脱落,甚至失去使用价值。一般铝合金阳极在高温下效率很低,极有可能与上述原因有关。

3.4 交流阻抗谱

模拟偏析相合金和 Al-Zn-In 合金在恒电位 -900 mV 下极化 10 min,电流达到稳定后(Al-Zn-In 阳极的电流接近 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$),再测试对应的阻抗谱,见图 4。阻抗数据拟和结果见表 1。

两者在高频率区域都表现为容抗弧,但 Al-Zn-In 合金容抗弧半径要大的多。低频区域 Al-Zn-In 合金表现出两个感抗弧,而偏析相合金只出现一个感抗弧。偏析相合金的电荷转移电阻 R_t 比 Al-Zn-In 合金的小很多,而界面双电层电容 C_{dl} 要大一些,都说明在相同的电位下,偏析相电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程容易的多,溶解速度较大。低频区 20 Hz 出现的感抗现象可能是由于阳极溶解过程中形成的中间产物引起,而 Al-Zn-In 合金在频率小于 3 Hz 时出现的第二

个感抗弧是由于 In^{3+} 还原产物 In^+ (In^+ 比 In^{2+} 在中性溶液中更稳定)在合金表面沉积引起的^[5]。阳极溶解过程存在中间价态 Al^+ 可以较好解释低频感抗弧和化学析氢自腐蚀^[12],但是按照 Al 转化 Al^+ 计算得出的理论电化学当量只有 $993 \text{ Ah}/\text{kg}$,偏离实际测量值 ($>2680 \text{ Ah}/\text{kg}$) 较多。

综合偏析相的开路电位、工作电位、极化曲线和 EIS 的测试结果,不难理解 Al-Zn-In 合金的活化过程和电流效率损失原因。Al-Zn-In 合金不可避免存在活化元素 Zn 富集区,富 Zn 区 (Al_2Zn 偏析相)和周围合金基体 (Al-Zn-In) 之间的电位差引发微区电偶腐蚀,偶合电位下富 Zn 区受到阳极极化而优先溶解,溶解同时伴随着新氧化膜 (n-型 Al_2O_3 膜) 的再生,中间价态 In^+ 参与该过程会引起膜阴离子缺陷增加,使阴离子界面转移电阻减小,从而破坏钝化膜引起活化,这和活化元素 Sn 通过 Sn^{2+} 改变 Al_2O_3 膜性质的活化作用类似^[5,13]。而且富 Zn 区和合金基体构成的微区腐蚀具有小阳极大阴极结构,这会加速这种活化溶解过程。同时微区腐蚀也造成了电流效率损耗,因为腐蚀的阴极过程是合金基体的析氢反应。另外,晶界析出的富 Zn 区在腐蚀后可能引起局部金属微粒脱落,这也会降低电流效率。

4 结论

(1) 模拟偏析相 Al_2Zn 的开路电位、工作电位都比 Al-Zn-In 合金的负 70 mV 左右,呈阳极性。

(2) 在 3% NaCl 溶液中,模拟偏析相 Al_2Zn 较高的离子化活化能不利于其溶解,自腐蚀电流仅 $0.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,远小于 Al-Zn-In 合金的 $0.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

(3) 在恒电位极化 (-900 mV) 时,Al-Zn-In 合金中的 Al_2Zn 偏析相受到阳极极化优先溶解,电极过程中电荷转移较容易,溶解速度也较大,合金基体发生阴极析氢反应,引起体系整体电流效率损失。

参考文献:

- [1] Reboul M C, Gimenez P H, Ramaeu J J. A proposed activation mechanism for Al anodes [J]. Corrosion, 1984, 40(7): 366-371
- [2] Salinas D R, Garcia S G, Bessone J B. Influence of alloying elements and microstructure on aluminum sacrificial anode performance: Case of Al-Zn [J]. J. Appl. Electrochem., 1999, 29(9): 1063-1071
- [3] Munoz A G, Saidman S B, Bessone J B. Corrosion of an Al-Zn-In alloy in chloride media [J]. Corros. Sci., 2002, 44(10): 2171-2182
- [4] Venugopal A, Angal R D, Raja V S. Effect of grain boundary corrosion on impedance characteristics of an aluminum-zinc-indium al-

- loy in 3.5% sodium chloride solution [J]. *Corrosion*, 1996, 52(2): 138 - 142
- [5] Venugopal A, Raja V S. AC impedance study on the activation mechanism of aluminium by indium and zinc in 3.5% NaCl medium [J]. *Corros. Sci.*, 1997, 39(12): 2053 - 2065
- [6] Ashok S R, Venkataramani A, Parthiban G T, et al. Performance of aluminium anodes under heat treatment [J]. *Corrosion Prevention & Control*, 2002, 49(2): 60 - 63
- [7] Qi G T, Guo Z H, Qu J E. Effect of magnesium on microstructure and performance of containing RE aluminum anode [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2001, 21(4): 220 - 224
(齐公台, 郭稚弧, 屈钧娥. 合金元素 Mg 对含 RE 铝阳极组织与性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2001, 21(4): 220 - 224)
- [8] Qi G T, Liao H X, Qu J E. Study on the electrochemical performances of segregation phases in aluminum anodes containing RE [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2003, 23(6): 354 - 358
(齐公台, 廖海星, 屈钧娥. 含 RE 铝阳极中析出相的电化学行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(6): 354 - 358)
- [9] Buchheit R G. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(11): 3994 - 3996
- [10] Li Y, Li G G. The analysis for failure Al sacrificial anode used in sea bed pipelines [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2002, 22(1): 60 - 63
(李昇, 李光广. 在役海底管线牺牲阳极失效分析[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(1): 60 - 63).
- [11] Bessone J B, Flamini D O, Saidman D O. Comprehensive model for the activation mechanism of Al - Zn alloys produced by indium [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47(1): 95 - 105
- [12] Xu G, Cao C N, Lin H C, et al. Electrochemical study of active dissolution for aluminum in neutral NaCl solution [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 1998, 10(6): 321 - 326
(许刚, 曹楚南, 林海潮, 等. 纯铝在 NaCl 溶液中活化溶解时电化学行为研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1998, 10(6): 321 - 326)
- [13] Venugopal A, Veluchamy P, Selvam P, et al. X - ray photoelectron spectroscopic study of the oxide film on an aluminum - tin alloy in 3.5% sodium chloride solution [J]. *Corrosion*, 1997, 53(10): 808 - 812

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SIMULATED Al_2Zn SEGREGATION IN 3% NaCl SOLUTION

LIU Bin, QI Gongtai, RAN Wei, ZHAO Tingting

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: Simulated Al_2Zn segregation alloys were developed according to the average elements distribution of zinc enriched zones of Al - Zn - In alloy. Open circuit potential against time, polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy were employed to study the electrochemical behavior of Al - Zn - In and simulated Al_2Zn alloys. The results showed that the simulated Al_2Zn alloy exhibits a more electronegative open circuit potential and a lower self - corrosion rate as compared with those of Al - Zn - In alloy. However, the Al_2Zn segregation in Al - Zn - In alloy can be attributed to the formation of micro - local galvanic corrosion that leads to the preferential dissolution of Al_2Zn and the loss of current efficiency.

Key words: Al - Zn - In, Al_2Zn , segregation, electrochemical behavior, current efficiency