

模拟污染潮湿大气环境下 LY12CZ、LC4CS 铝合金腐蚀行为研究

张正¹ 宋诗哲^{1,2} 卢玉琢¹ 陶蕾¹ 吴钢¹

(1. 天津大学材料与科学工程学院 天津 300072; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 建立了基于电化学噪声测试技术(EN)的铝合金大气腐蚀实时监检测方法. 设计并制作了配套的电解池. 运用所建立方法测试并计算得到了 LY12CZ、LC4CS 铝合金在 pH 值为中性恒温恒湿的模拟近海、海洋大气以及工业污染大气环境中的噪声电阻 R_n 和电位噪声功率密度谱高频线性部分斜率 K , 从腐蚀速度和腐蚀类型两方面研究了两种铝合金在模拟污染潮湿大气环境下的腐蚀行为, 以及 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对铝合金大气腐蚀行为的影响和协同作用.

关键词: LY12CZ LC4CS 电化学噪声 模拟大气 污染离子

中图分类号: TG174.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)03-0129-05

1 前言

沿海地区大气环境中的污染阴离子主要有工业废气和汽车尾气形成的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 及来源于海洋的 Cl^- . 相对严重的大气污染对飞行器用铝合金造成的腐蚀破坏也在增加. 飞行器制造中应用最广泛的铝合金是 LY12CZ 和 LC4CS, 分别属于 Al-Cu 系和 Al-Zn-Mg 系. 一般认为铝合金大气腐蚀由点蚀开始, 经过晶间腐蚀, 最终发展到剥蚀, 总归是铝合金在液膜覆盖下的电化学腐蚀^[1].

目前, 铝合金大气腐蚀监检测仍主要采用失重法. 这种方法实验周期长、准确性差且不能实现实时监检测. 在航空维修中采用一些检测方法, 如 X 射线、声发射等, 虽然能够测到腐蚀最大深度, 但所需设备昂贵且操作复杂. 如何及时有效监检测铝合金大气腐蚀的研究具有重要意义. 因此, 本文将铝合金大气腐蚀的主要特点与电化学噪声测试技术(EN)的优势相结合, 提出了基于 EN 的铝合金大气腐蚀原位实时监检测方法. 运用所建立方法研究了模拟近海、海洋大气、工业污染大气环境中 LY12CZ、LC4CS 铝合金的腐蚀行为, 以及 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对铝合金大气腐蚀过程的影响和协同作用, 取得了一些有意义的结果. 该方法的提出对于铝合金大气腐蚀行为规律的掌握以及现场监检测具有重要意义.

2 实验方法

根据铝合金大气腐蚀的特点以及电化学噪声测试的要求, 设计制作同种材料三电极结构电解池, 所用材料为 LY12CZ 和 LC4CS 铝合金. 材料由北京航空材料研究院提供, 表 1 给出两种铝合金化学成分. 以 LC4CS 铝合金电解池为例, 工作表面如图 1 所示. 单个电极工作面积为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 电极间采用防水绝缘胶粘接, 间隔为 0.1 mm , 整个电极系统采用环氧胶泥封装. 电解池工作表面用金相砂纸依次打磨至 $1000^\#$, 蒸馏水冲洗, 酒精脱脂, 冷风吹干, 置入干燥器内 24 h 后备用.

用天津华北实验仪器有限公司制造的 MNFS-1 型模拟腐蚀加速实验箱模拟近海、海洋大气和工业污染大气, 环境温度选择为 $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 湿度为 $92\% \pm 2\%$. 用 NaCl 、 NaNO_3 和 Na_2SO_4 配制不同浓度的溶液, 通过模拟腐蚀加速实验箱的加湿系统将溶液超声波粉碎并向箱体内喷雾, 实现含污染阴离子潮湿大气环境的模拟. 电解池水平放置于实验箱内, 并在工作表面覆盖干燥镜头纸一张, 当湿度、温度恒定一段时间后, 利用镜头纸的疏松造成毛细作用, 工作表面会吸附形成一层含有污染阴离子的厚度均匀的薄液膜^[2].

电化学噪声测试用 Princeton Applied ResearchTM 公司的电化学测试系统 PARSTAT2263. 实验控制及参数的确定通过 Powersuite 软件完成, PARSTAT2263 通过 USB 接口与计算机连接. 电解池在实验箱内稳定 1 h 后进行 EN 测试, 测试采用零阻电流模式(ZRA), 采样时间 1024 s , 采样频率 2 Hz ,

定稿日期: 2006-09-10

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50499335)

作者简介: 张正, 男, 1979 年生, 博士, 研究方向为腐蚀电化学

Table 1 Compositions of the aluminium alloys (mass%)

alloy	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Si	Fe	Ni	Ti	Fe + Ni	Al
LC4CS	5.0-7.0	1.8-2.8	1.4-2.0	0.2-0.6	0.1-0.2	≤0.5	-	-	-	-	bal.
LY12CZ	≤0.3	1.2-1.8	3.8-4.9	0.3-0.9	-	≤0.5	≤0.5	≤0.1	≤0.15	≤0.5	bal.

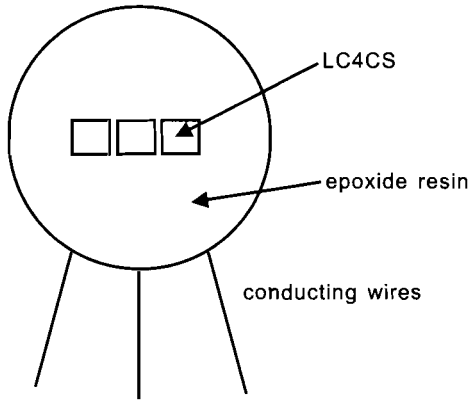


Fig. 1 Schematic of the LC4CS aluminium alloy electrochemical cell's working surface

电流、电位噪声同时采集. 测试过程中铜网屏蔽罩接地将整个电解池屏蔽.

3 结果与讨论

3.1 数据处理方法

采用多项式

$$V = V_0 + a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + \dots + a_nt^n \quad (1)$$

$$I = I_0 + b_0 + b_1t + b_2t^2 + b_3t^3 + \dots + b_nt^n \quad (2)$$

拟合剔除直流分量. 当 $n = 5$, 对低频信息削弱最小, 而同时又能完全去除高频部分的直流分量. 式(1)、式(2)中 V 和 I 分别为采集的原始电位噪声和电流噪声, V_0 和 I_0 分别为真正的电位噪声和电流噪声, 要剔除的直流分量遵循多项式关系^[3].

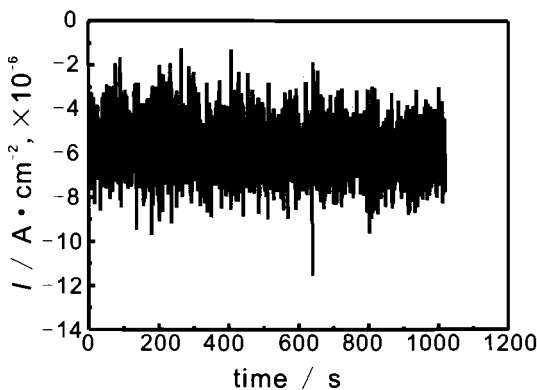


Fig. 2 Original EN current spectrum of alloy LC4CS in simulated atmosphere of $[Cl^-] = 0.6 \text{ mol/L}$

以喷雾溶液为 0.6 mol/L NaCl 时 LC4CS 铝合金 EN 数据处理过程为例. 图 2 中原始电流噪声基本围绕 $-5.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 上下波动, 本文中电流噪声以电流密度形式表示. 图 3 原始电位噪声时域谱中电位平均值为 0.021 V , 均不围绕零上下波动. 剔除直流分量后, 图 4、图 5 中电流和电位噪声在整个时域范围内均围绕零上下波动, 且平均能量基本趋近为零.

电位、电流噪声时域谱标准偏差 S_V 和 S_I 定义为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中 x_i 为实测电流或电位的瞬态值, \bar{x} 为实测电流或电位的平均值, n 为采样总点数. 电流噪声和电位噪声的标准偏差可以认为是电流波动和电位波动相对于零, 即相对于其均值的离散趋势. 噪声电阻 R_n 被定义为

$$R_n = \frac{S_V}{S_I} \quad (4)$$

R_n 值的大小与腐蚀体系的腐蚀速率成反比, 即 R_n 越大腐蚀速率越小, 腐蚀越轻微^[4]. 图 4 中电流噪声标准偏差 $S_I = 1.2540 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 图 5 中电位噪声标准偏差 $S_V = 0.0076 \text{ V}$, 计算得到噪声电阻 $R_n = 6061 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

电化学噪声频域谱分析采用快速 Fourier (FFT)

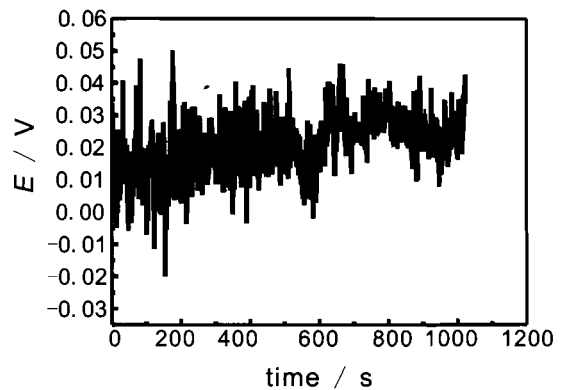


Fig. 3 Original EN potential spectrum of alloy LC4CS in simulated atmosphere of $[Cl^-] = 0.6 \text{ mol/L}$

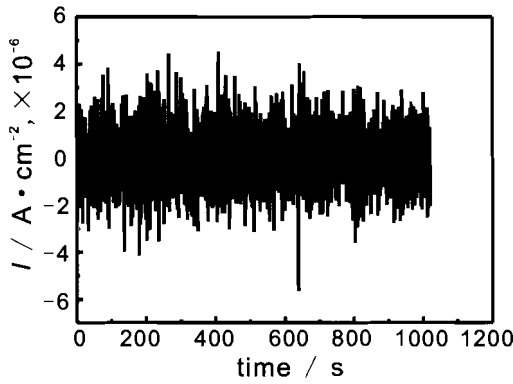


Fig. 4 EN current spectrum of alloy LC4CS in Fig. 2 after trend removal

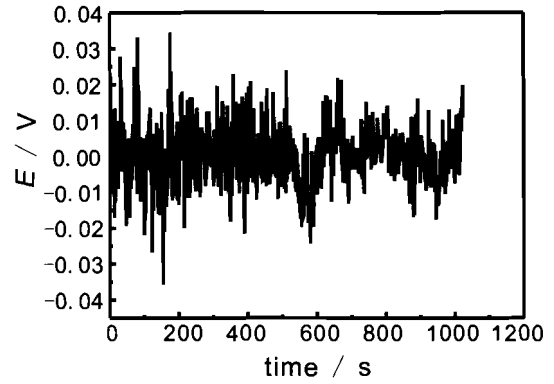


Fig. 5 EN potential spectrum of alloy LC4CS in Fig. 3 after trend removal

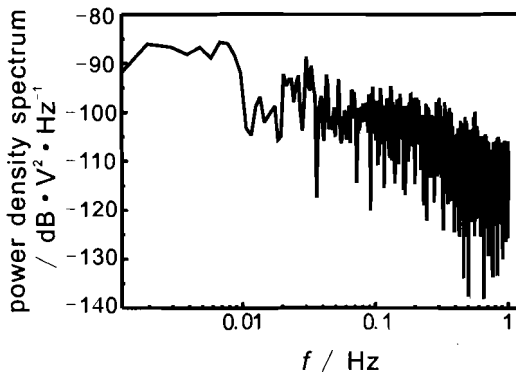


Fig. 6 Potential power density spectrum (PDS) curve of Fig. 5 after FFT

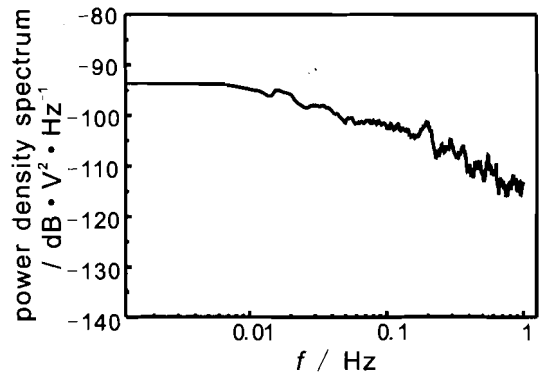


Fig. 7 Potential PDS curve of alloy LC4CS after smoothing

变换^[5]. 电位噪声信号经过 Fourier 变换得到频域谱 $S(\omega)$ 为

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_0^{\infty} x(t) e^{-j\omega t} dt \right|^2 \quad (5)$$

式中 $x(t)$ 代表电化学电位噪声的时域函数, T 代表测量周期, ω 是角频率. 相应的功率密度谱 $P(\omega)$ 由下式计算得到

$$P(\omega) = |S(\omega)|^2 \quad (6)$$

去除直流分量后的电位噪声信号 PDS (Power Density Spectrum) 高频线性部分斜率 K , 可作为区别局部腐蚀与均匀腐蚀的重要参数. 电极表面发生腐蚀时, 如果其电位噪声的 PDS 曲线的高频率线性段斜率等于或大于 -20 dB/dec (每 10 倍频程 PDS 曲线下降 20 dB), 则电极发生局部腐蚀; 小于 -20 dB/dec 时, 则发生均匀腐蚀^[6]. 剔除直流分量后的电位噪声时域谱图 5 经 FFT 变换所得到的电位噪声功率密度谱由图 6 示出. 为突出电位噪声功率密度谱主要特征, 需进行临近点求取平均值平滑曲线, 图 7 即为图 6 曲线平滑后的结果. 拟合图 7 高频线性部分得到 $K = -11.7 \text{ dB/dec}$, 表明 LC4CS 铝合金在潮湿

海洋大气环境下发生局部腐蚀.

3.2 模拟近海和海洋大气环境中 Cl^- 对铝合金大气腐蚀行为的影响

Cl^- 半径小于氧原子, 可优先在铝合金表面吸附, 使得氧化膜不能及时进行自修复, 诱发电蚀. 表 2、表 3 中近海、海洋大气环境模拟所用喷雾溶液 Cl^- 浓度为 0.01 mol/L 时, LY12CZ 和 LC4CS 电位噪声功率密度谱高频线性部分斜率 K 分别为 -29.5 dB/dec 和 -24.7 dB/dec , 均小于 -20 dB/dec , 两种铝合金都处于均匀腐蚀状态. Cl^- 浓度为 0.05 mol/L 时, LY12CZ 的 PDS 曲线 $K = -23.0 \text{ dB/dec}$, 也处于均匀腐蚀状态. 其他条件下, 两种铝合金 K 值均显示发生了局部腐蚀, 并呈现随 Cl^- 浓度升高逐渐增大的趋势.

表 2、表 3 中两种铝合金的噪声电阻 R_n 与 Cl^- 浓度呈反比例关系. Cl^- 浓度的升高增大了铝合金表面点蚀发生的几率, 因此反映材料耐蚀性的电化学噪声电阻 R_n 逐渐减小. 相同 Cl^- 浓度的模拟大气环境中, LY12CZ 的噪声电阻 R_n 均大于 LC4CS, 表明了 LY12CZ 在近海和海洋大气环境下比 LC4CS 更耐腐蚀.

3.3 模拟近海工业污染大气环境中铝合金大气腐蚀行为的研究

3.3.1 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共同存在对铝合金大气腐蚀行为的影响 在近海工业污染地区,大气中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 同时存在.薄液膜中 SO_4^{2-} 的加入减小了溶液电阻,腐蚀反应电子交换更易进行,所以 R_n 随 SO_4^{2-} 浓度增加而减小, K 值也表明局部腐蚀倾向.表 4、表 5 说明不同 SO_4^{2-} 浓度下两种铝合金的 K 无明显变化,并且都大于 -20 dB/dec ; 噪声电阻 R_n 随 SO_4^{2-} 浓度增加而减小.综合以上特征可得结论:当模拟大气环境中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 同时存在时,铝合金腐蚀形态主要由 Cl^- 浓度决定.

3.3.2 NO_3^- 和 Cl^- 共同存在对铝合金大气腐蚀行为的影响 NO_3^- 具有一定的氧化性,随着 NO_3^- 浓度的增加, Cl^- 在铝合金腐蚀过程中的作用逐渐被抑制,点蚀的几率降低,铝合金趋向发生均匀腐蚀.表 6、表 7 中模拟大气环境中 Cl^- 浓度为 NO_3^- 浓度 10 倍时,LY12CZ、LC4CS 铝合金的 PDS 高频线性部分斜率 K 分别为 -16.0 dB/dec 和 -19.3 dB/dec ,均大于但接近 -20 dB/dec ,此时两种铝合金有局部腐蚀倾向, Cl^- 在铝合金的腐蚀过程中起到了主导作用.随着 NO_3^- 浓度的升高, K 值减小并小于 -20 dB/dec ,表明铝合金表面发生均匀腐蚀, NO_3^- 的浓度决定了铝合金的腐蚀形态;由于发生均匀腐蚀,表征铝合金的腐蚀速度的 R_n 值也随着 NO_3^- 浓度的升高而增大.

Table 2 EN result of alloy LC4CS in inshore and oceanic atmosphere

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.01	0.0238	1.0483×10^{-6}	22703	-24.7
0.05	0.0136	1.1010×10^{-6}	12352	-18.8
0.1	0.0116	1.2227×10^{-6}	9487	-16.5
0.6	0.0076	1.2540×10^{-6}	6061	-11.7

Table 3 EN result of alloy LY12CZ in inshore and oceanic atmosphere

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.01	0.0205	4.4300×10^{-7}	46275	-29.5
0.05	0.0247	1.1120×10^{-6}	22212	-23.0
0.1	0.0164	1.1430×10^{-6}	14348	-17.9
0.6	0.0138	1.2966×10^{-6}	10643	-14.8

3.3.3 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 共同存在对铝合金大气腐蚀行为的影响 近海工业污染大气环境中一般同时含有 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 3 种污染阴离子,其中

Table 4 EN result of alloy LC4CS in simulated atmosphere with SO_4^{2-} and Cl^-

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	$[\text{SO}_4^{2-}]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.1	0.01	0.0198	1.8887×10^{-6}	10483	-13.0
0.1	0.1	0.0197	2.7490×10^{-6}	7166	-12.6
0.1	0.6	0.0066	1.3609×10^{-6}	4850	-13.2

Table 5 EN result of alloy LY12CZ in simulated atmosphere with SO_4^{2-} and Cl^-

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	$[\text{SO}_4^{2-}]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.1	0.01	0.0139	9.0655×10^{-7}	15333	-15.3
0.1	0.1	0.0189	2.5492×10^{-6}	7414	-11.1
0.1	0.6	0.0046	1.4884×10^{-6}	3090	-12.0

Table 6 EN result of alloy LC4CS in simulated atmosphere with NO_3^- and Cl^-

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	$[\text{NO}_3^-]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.1	0.01	0.0091	1.2103×10^{-6}	7519	-16.0
0.1	0.05	0.0085	8.6439×10^{-7}	9834	-19.4
0.1	0.1	0.0099	6.6195×10^{-7}	14956	-20.9

Table 7 EN result of alloy LY12CZ in simulated atmosphere with NO_3^- and Cl^-

$[\text{Cl}^-]$ /mol · L ⁻¹	$[\text{NO}_3^-]$ /mol · L ⁻¹	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
0.1	0.01	0.0176	2.0714×10^{-6}	8497	-19.3
0.1	0.05	0.0120	1.3393×10^{-6}	8960	-21.5
0.1	0.1	0.0116	7.9259×10^{-7}	14636	-22.6

Table 8 EN result of alloy LC4CS and LY12CZ in simulated atmosphere with SO_4^{2-} 、 Cl^- and NO_3^-

aluminium alloy	S_v /V	S_l /A · cm ⁻²	R_n /Ω · cm ²	K /dB · dec ⁻¹
LC4CS	0.0119	2.2037×10^{-6}	5400	-14.2
LY12CZ	0.0163	1.9923×10^{-6}	8181	-19.3

SO_4^{2-} 的含量较高, NO_3^- 和 Cl^- 含量较少. 本文研究中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度比依次为 5:1:1, Cl^- 浓度为 0.1 mol/L. 表 8 中 LY12CZ 和 LC4CS 的电位噪声功率密度谱高频线性部分斜率 K 分别为 -19.3 dB/dec 和 -14.2 dB/dec, 均属于局部腐蚀范围. LY12CZ 的斜率 K 更接近 -20 dB/dec, R_n 值也相对较大, 表明了含有 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的模拟近海工业污染大气环境中 LY12CZ 比 LC4CS 更耐蚀.

4 结论

(1) 建立了基于电化学噪声测试技术的铝合金大气腐蚀实时监测方法. 设计并制作了相配套的电解池.

(2) 通过研究 LY12CZ、LC4CS 铝合金在含 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 的模拟近海、海洋大气及工业污染大气中的腐蚀行为, 表明了所建立的检测方法有效、可行. 噪声电阻 R_n 和电位噪声功率密度谱高频线性部分斜率 K , 可分别用来表征金属材料大气腐蚀速度和类型.

(3) Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在 LY12CZ、LC4CS 铝合金大气腐蚀中产生了复杂的协同作用, 其影响并非单一离子影响力的简单叠加.

参考文献:

- [1] Zhang Z, Song S Z, Mo S F. EIS characteristic of LY12CZ alloy with different exfoliation corrosion grades in 0.1 mol/L NaCl solution [J]. Acta Metall. Sin., 2004, 40 (7): 754-758
(张正, 宋诗哲, 墨淑芬. 0.1 mol/L NaCl 溶液中不同剥蚀程度 LY12CZ 合金的 EIS 特征[J]. 金属学报, 2004, 40 (7): 754-758)
- [2] Xu N X, Zhang C D, Ding C H. A new approach to accelerate atmospheric corrosion test [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1990, 10 (3): 228-232
(徐乃欣, 张承典, 丁翠红. 加速大气腐蚀试验的一个新方案[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10 (3): 228-232)
- [3] Bertocci U, Huet F, Nogueira R, Rousseau R. Drift removal procedures for psd calculation [A]. NACE 2001 [C]. 2001, 1291
- [4] Zhang J Q, Zhang Z, Wang J M, Cao C N. Analysis and application of electrochemical noise - I. theory of electrochemical noise analysis [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21 (5): 310-320
(张鉴清, 张昭, 王建明, 曹楚南. 电化学噪声的分析与应用 - I. 电化学噪声的分析原理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21 (5): 310-320)
- [5] Haruna Takumia, Morikawa Yasuyukia, Fujimoto Shinjia, Shibata Toshioa. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution [J]. Corros. Sci., 2003, 45 (9): 2093-2104
- [6] Cheng Y F, Luo J L, Wilmott M. Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45 (11): 1763-1771

CORROSION BEHAVIORS OF LY12CZ AND LC4CS ALUMINIUM ALLOYS IN SIMULATED ATMOSPHERE

ZHANG Zheng¹, SONG Shizhe^{1,2}, LU Yuzhuo¹, TAO Lei¹, WU Gang¹

(1. School of Material, Tianjin University, Tianjin 300072; 2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016)

Abstract: A real-time monitor method based on electrochemical noise (EN) was set up to study the atmospheric corrosion of aluminium alloy. The electrolytic cell was designed and made accordingly. Inshore, oceanic atmosphere and contaminative industrial atmosphere with neutral pH value, constant temperature and humidity were simulated. Using the established method atmospheric corrosion of the aluminum alloys LY12CZ and LC4CS was studied. The electrochemical noise resistance R_n and the slopes K of the potential power density spectrum (PDS) were gotten in EN test. The corrosion behavior of the aluminium alloys in simulated atmosphere, and influence of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in corrosion process of the aluminium alloys (LY12CZ and LC4CS) were studied with corrosion rate and corrosion type.

Key words: LY12CZ, LC4CS, electrochemical noise, simulated atmosphere, contamination ion