

NaCl 溶液中包覆铝层的 LY12CZ 铝合金 阳极极化过程 EIS 特征

张 正¹ 宋诗哲^{1,2} 陶 蕾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: 用电化学阻抗谱 (EIS) 研究了 LY12CZ 铝合金及包覆铝层后 LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀破坏过程, 根据两种条件下铝合金在不同极化电位下的 EIS 特征, 建立与之相应的电化学等效电路模型, 并分析了腐蚀机理。研究表明, 阳极极化过程中两种条件下铝合金的 EIS 主要特征类似, Nyquist 图均呈现双容抗弧。在点蚀发展过程中, 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金的 Nyquist 图高, 低频容抗弧半径增大, 主要是因为包铝层与 LY12CZ 铝合金基体之间残存的氧化膜减缓了腐蚀的发展。

关键词: 电化学阻抗谱 LY12CZ 铝合金 包铝层

中图分类号: TG174.21 **文献表示码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2008) 03-0135-06

1 前言

飞行器用变形硬铝合金 LY12CZ 在时效过程中会发生强化相析出以及阳极性金属元素在晶间偏析, 造成点蚀、晶间腐蚀乃至剥蚀^[1-3]。实际应用中铝合金表面轧制包铝层以提高耐蚀性, 但在含有 Cl⁻ 的潮湿环境中腐蚀损伤依旧存在^[4-7]。因此研究包覆铝层的 LY12CZ 在含 Cl⁻ 介质中的腐蚀机理有着重要的理论和实际意义。

电化学阻抗谱 (EIS) 是以小幅度正弦交流电位 (或电流) 为激励信号的测试技术, 在研究电极表面状态和电极过程动力学方面更具有优势^[8-10]。近年来, 在铝合金腐蚀机理研究, 以及带表面处理层铝合金耐蚀性研究中, EIS 均被广泛采用^[11-13]。本文采用 EIS 测试 LY12CZ 铝合金和包覆铝层的 LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀破坏过程, 根据两种条件下铝合金在不同阳极极化电位的阻抗谱特征, 建立相应的电化学等效电路模型, 解析电路元件参数, 进行腐蚀机理分析。

2 实验方法

研究所用的 LY12CZ 和包覆铝层的 LY12CZ 铝合金板材由北京航空材料研究院提供。根据 GB/T3880-1997, LY12CZ 铝合金采用 LB2 合金包覆^[10]。LY12CZ 铝合金的化学成分 (mass%) 为: Cu 3.8~

4.9, Mg 1.2~1.8, Mn 0.3~0.9, Zn 0.3, Si 0.5, Fe 0.5, Ni 0.1, Ti 0.15, Al 余量。包铝 LB2 合金的化学成分 (mass%) 为: Mg 0.05, Cu 0.015, Mn 0.05, Si 0.3, Fe 0.3, Al 余量。

EIS 测试采用三电极体系, Pt 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。工作电极 LY12CZ 铝合金用水砂纸打磨至 1000#, 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金不打磨, 两种试样均用无水乙醇脱脂处理, 松香石蜡涂封非工作表面, 置于干燥器内 24 h 后备用。

EIS 测试的实验介质为 0.1 mol/L NaCl 溶液, 首先将工作电极在 -1.2 V (相对于 SCE, 下同) 下阴极活化 10 min, 活化完毕待工作电极电位稳定。从工作电极腐蚀电位开始, 每一恒定电位均稳定 5 min 后开始 EIS 测试, 并记录极化电流值。每次增加电位的幅度, 根据电流变化而定, 最小增幅为 10 mV。EIS 测试在 Princeton Applied Research 公司生产的 Par2263 系统上进行。测试频率为 100 kHz~50 mHz, 对数扫频, 共测 40 点, 施加正弦扰动幅值为 5 mV。用 ZSimpWin 软件解析 EIS 数据。用带有 OLYMPUS DP12 数码相机的 OLYMPUS BX51M 金相显微镜观察试样表面腐蚀形貌并拍照。

3 结果与讨论

3.1 LY12CZ 铝合金阳极极化过程的 EIS 特征

图 1 为 LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的 EIS 图, 其阳极极化曲线见图 2。图 3 则示出了部分极化电位下 LY12CZ 铝合金的表面腐蚀形貌。

LY12CZ 铝合金在极化电位为 -600 mV ~ -550

定稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50499335)

作者简介: 张正, 男, 1979 年生, 回族, 博士, 研究方向为腐蚀电化学

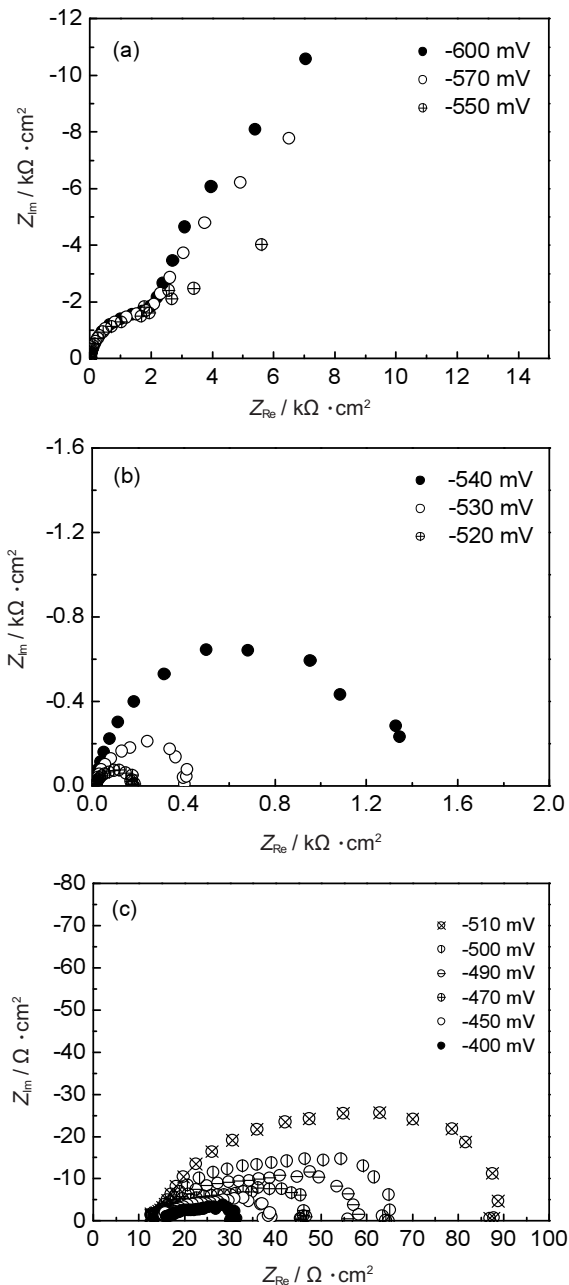


Fig.1 EIS plots of LY12CZ aluminium alloy at different anodic potential steps in 0.1 mol/L NaCl solution (a) EIS plots at -600 mV, -570 mV and -550 mV respectively (b) EIS plots at -540 mV, -530 mV and -520 mV respectively (c) EIS plots at several anodic potentials from -510 mV to -400 mV

mV范围内的 Nyquist 图具有双容抗弧特征(图 1a)。随着极化电位的正移,高频段容抗弧基本保持稳定,表明铝合金表面的氧化膜对合金基体具有良好的保护作用;低频容抗弧半径逐渐减小,说明 LY12CZ 铝合金的腐蚀反应阻力有所降低。从阳极极化曲线(图 2)亦可看出,在-600 mV~-550 mV 范围内试样处于钝化状态。阴极活化停止后,

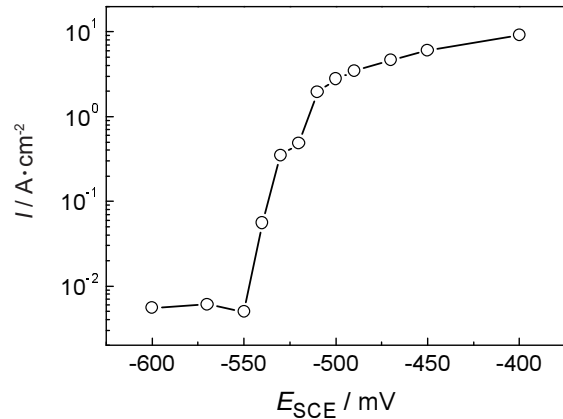


Fig.2 Anodic polarization curve of LY12CZ aluminium alloy in 0.1 mol/L NaCl solution

LY12CZ 铝合金表面在中性 NaCl 溶液中立即会被氧化,生成一层 AlOOH(即 Al₂O₃·H₂O)氧化膜,在一定程度上能够将铝合金与周围溶液隔离,使合金处于钝化状态^[14]。

在极化电位为-540 mV~-520 mV 范围内, Nyquist 图高、低频容抗弧半径减小的幅度均很大(图 1b),表明 LY12CZ 表面氧化膜对基体的保护作用已丧失,腐蚀速度加快。阳极极化曲线中(图 2)对应电位范围的极化电流密度陡然增加,也说明试样的钝化状态已破坏。Cl⁻在试样表面活性较高的位置吸附,例如晶界、S(Al₂CuMg)、β(AlCu₃)、θ(AlCu₂)和 MnAl₆ 等第二相表面^[15],成膜反应在一定程度上被破坏,此时主要是阳极溶解过程^[14]。

在-510 mV~-400 mV 范围内(图 1c)随着阳极极化电位增加,LY12CZ 铝合金的 Nyquist 图中高、低频容抗弧除半径逐渐减小外,还呈现出容抗弧圆心下降的趋势,产生了较强的弥散效应,这主要是由于 LY12CZ 铝合金点蚀进一步发展的结果。比较 EIS 测试后试样的表面腐蚀形貌,-500 mV 时试样表面发生了点蚀,蚀孔直径较小(图 3a);-470 mV 时试样点蚀加剧,蚀孔直径扩大(图 3b);-400 mV 时 LY12CZ 铝合金表面腐蚀形貌已显现出剥蚀的初期特征(图 3c)。这是由于铝合金自然时效过程中强化相析出以及阳极性金属元素晶间偏析,使得 LY12CZ 铝合金具有较高定向性的金相组织,蚀点的分布受到金相组织取向的影响,也呈规律排列。

LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的阳极极化过程的 EIS 主要表现为 Nyquist 图中双容抗弧的变化,所以可用图 4 所示的电化学等效电路来模拟, R_s 为溶液电阻, Q_c-R_c 为表征铝合金表面氧化膜的组元, Q_d-R_i 为表征腐蚀反应的组元。拟合解析

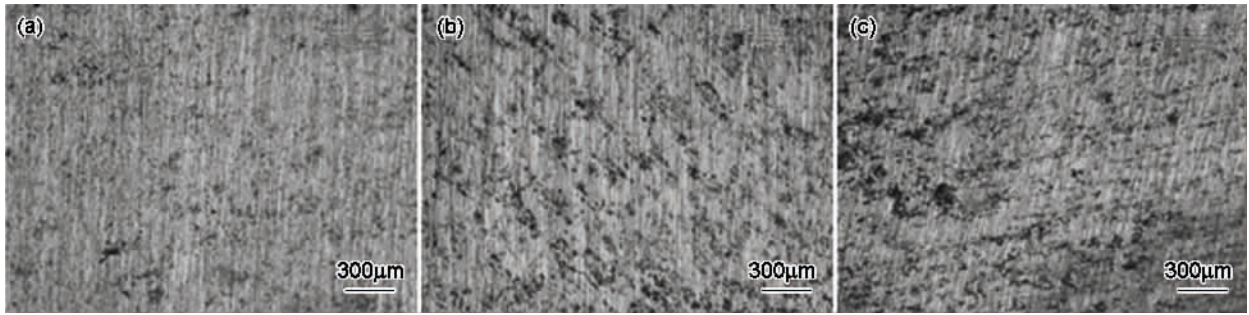


Fig.3 Corrosion morphologies of LY12CZ aluminium alloy after EIS test at different anodic potential steps (a) pitting corrosion emerged at -500 mV, (b) the number of pittings increased at -470 mV, (c) propagation of pitting corrosion at -400 mV

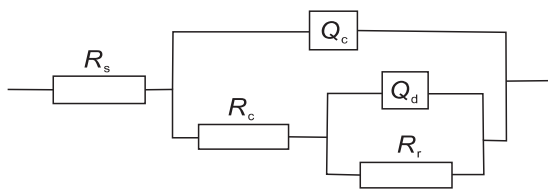


Fig.4 Electrochemical equivalent circuit for LY12CZ aluminium alloy and Al clad LY12CZ alloy. R_s is electrolyte resistance. Q_c is constant phase angle element of oxide films. R_c is electrical resistance of oxide films. Q_d is constant phase angle element of corrosion reaction. R_r is charge transfer resistance

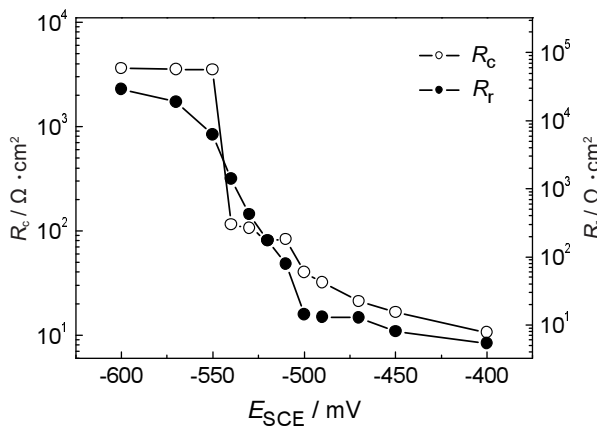


Fig.5 Electrical resistance of oxide films R_c and charge transfer resistance R_r of LY12CZ aluminium alloy as a function of potential

得到的氧化膜电阻 R_c 和腐蚀反应电阻 R_r 与阳极极化电位的关系曲线 (图 5), 明显地反映了 LY12CZ 铝合金经历了钝化状态, 到点蚀形成及发展的腐蚀过程。

3.2 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金阳极极化过程的 EIS 特征

图 6 为包覆铝层的 LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的阳极极化 EIS 图, 其中图 6a~

6c 呈现出随着阳极极化电位正移, Nyquist 图容抗弧半径逐渐减小的变化。从 -590 mV 至 -570 mV (图 6a, 图 6b), 容抗弧半径骤减, 表明试样的钝化状态被破坏; -450 mV、 -430 mV 和 -420 mV 时(图 6c), 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金的 Nyquist 图曲线基本相同, 表明试样的腐蚀稳定发展。在 -590 mV~ -420 mV 范围内, 随着阳极极化电位增加, 腐蚀电流密度先迅速增大, 后渐趋于平稳(图 7)。 -530 mV 时试样表面有明显的蚀孔(图 8a)。由此可见, 在 -590 mV~ -420 mV 范围内, 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金主要发生点蚀。

从图 6d 可见, -410 mV~ -370 mV 范围内, 随阳极极化电位正移, Nyquist 图高、低频容抗弧半径逐渐增大, 表明试样腐蚀速度减缓了; -350 mV~ -300 mV 容抗弧半径又略有减小。同时, 从图 7 可见, 阳极极化电位从 -410 mV 至 -370 mV, 腐蚀电流密度逐渐下降; -350 mV~ -300 mV 腐蚀电流密度略有上升, 但基本趋于平稳。包覆铝层的 LY12CZ 铝合金的 EIS 图所表现的特征现象, 主要与铝合金板材的轧制工艺有关, 轧制包铝时, LB2 合金薄板和 LY12CZ 铝合金表面的氧化膜未曾除去, 残留在板材内部^[12], 当包铝层腐蚀穿透后, 受残留氧化膜层的影响, 腐蚀速度有所降低。

与 LY12CZ 铝合金表面腐蚀形貌(图 3)相比, 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金表面腐蚀形貌的变化有着明显的不同(图 8)。随着极化电位正移, 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金表面蚀孔逐渐增大。这是因为点蚀扩展至包覆铝层的 LY12CZ 铝合金内部残存氧化膜时, 蚀孔内壁的相对活性更高, 优先发生腐蚀。当残存的氧化膜层被破坏后, 腐蚀便开始在 LY12CZ 铝合金基体内部扩展。

包覆铝层的 LY12CZ 铝合金的阳极极化过程的 EIS 图仍可用图 4 所示的电化学等效电路解析, 拟合得到的氧化膜电阻 R_c 和腐蚀反应电阻 R_r 与电

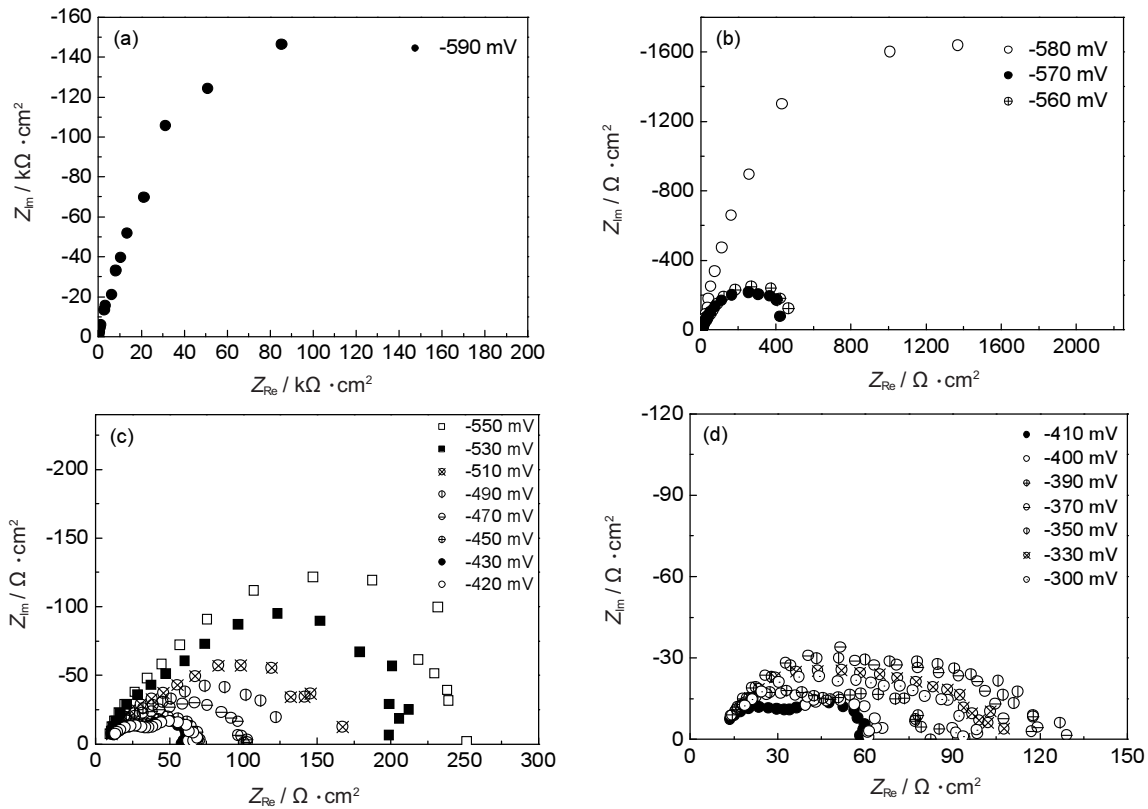


Fig.6 EIS plots of Al clad LY12CZ alloy at different anodic potential steps in 0.1 mol/L NaCl solution (a) EIS plots at -590 mV; (b) EIS plots at -580 mV, -570 mV and -560 mV respectively; (c) EIS plots at several anodic potentials from -550 mV to -420 mV; (d) EIS plots at several anodic potentials from -410 mV to -300 mV

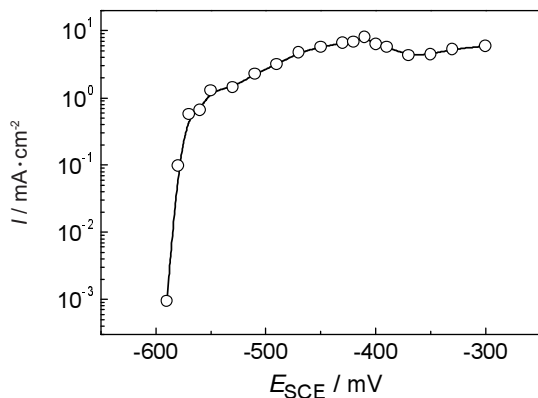


Fig.7 Anodic polarization curve of Al clad LY12CZ alloy in 0.1 mol/L NaCl solution

位关系见图 9 所示。在 -410 mV 以后,随极化电位的正移, R_c 和 R_i 有所增大,腐蚀速度减缓。

LY12CZ 铝合金与包覆铝层的 LY12CZ 铝合金腐蚀破坏过程都以点蚀为主,其阳极极化过程的 EIS 特征类似,可归纳为:当铝合金处于钝化状态时, Nyquist 图高、低频容抗弧半径较大,表征腐蚀反应阻力的低频容抗弧较为突出;当点蚀发生时,高、低频容抗弧出现不同程度的缩小,低频容抗弧减小幅度最大,而且在接近实轴的低频段还出现了轻微的实部收缩。

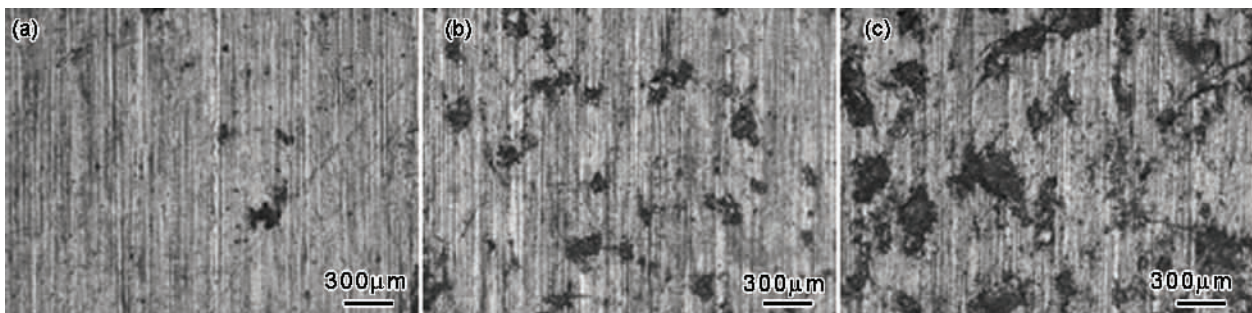


Fig.8 Corrosion morphologies of Al clad LY12CZ alloy after EIS test at different anodic potential steps (a) pitting corrosion emerged at -530 mV, (b) the number of pittings increased at -420 mV, (c) pitting areas enlarged at -330 mV

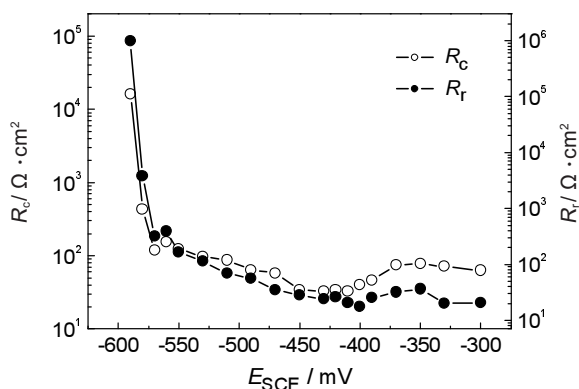


Fig.9 Electrical resistance of oxide films R_c and charge transfer resistance R_t of Al clad LY12CZ alloy as a function of potential

4 结论

(1) LY12CZ 铝合金与包覆铝层的 LY12CZ 铝合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中阳极极化过程的 EIS 基本特征相似, 即 Nyquist 图主要呈现双容抗弧变化, 两种条件下的腐蚀均以点蚀为主。

(2) 包覆铝层的 LY12CZ 铝合金腐蚀发展过程中, 出现了随极化电位正移, Nyquist 图双容抗弧半径增大的现象。这主要是由于包覆铝层的 LY12CZ 铝合金内部残存的氧化膜阻碍了点蚀的发展。

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] Campestrini P, Van Westing E P M, Van Rooijen H W, et al. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique[J]. Corros. Sci., 2000, 42 (11): 1853-1861
- [3] Li J F, Zheng Z Q, Zhang Z, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of Al alloys during exfoliation corrosion[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25 (1): 48-52
(李劲风, 郑子樵, 张昭等. 铝合金剥蚀过程的电化学阻抗谱分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 48-52)
- [4] Cui F, Presuel-Moreno F J, Kelly R G. Experimental and computational evaluation of the protection provided by an aluminum cladding to AA2024-T3 exposed at a seacoast environment [J]. Corrosion, 2006, 62 (3): 251-263
- [5] Duquesnay D L, Underhill P R, Britt H J. Fatigue failure of adhesively patched 2024-T3 and 7075-T6 clad and bare aluminium alloys[J]. Fatigue Fract. Eng. Mater Struct., 2005, 28 (4): 381-389
- [6] Petroyiannis P V, Pantelakis Sp G, Haidemenopoulos G N. Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens[J]. Theor. Appl. Fract. Mech., 2005, 44 (1): 70-81
- [7] Zhao Y H, Lin L Y, Cui D W, et al. Protection of Al clad on 7B04 aluminum alloy in salt water[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26 (5): 286-291
(赵月红, 林乐耘, 崔大为等. 盐湖水中包铝对超硬铝合金基材的保护作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26 (5): 286-291)
- [8] Campestrini P, Van Westing E P M, De Wit J H W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Al clad 2024 aluminium alloy - Part II: EIS investigation [J]. Electrochim. Acta, 2001, 46 (17): 2631-2647
- [9] Shi Y Y, Zhang Z, Su J X, et al. EIS study on 2024-T3 aluminium alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet-dry conditions[J]. Mater. Corros., 2005, 56 (10): 701-706
- [10] Zheludkevich M L, Yasakau K A, Poznyak S K, et al. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy[J]. Corros. Sci., 2005, 47 (12): 3368-3383
- [11] Moutarlier V, Gigandet M P, Normand B, et al. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species [J]. Corros. Sci., 2005, 47 (4): 937-951
- [12] An B G, Zhang X Y, Song S Z, et al. A study of electrochemical impedance spectrum for corrosion behavior of LY12 aluminum alloy in simulated acid rain [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2003, 23 (3): 167-170
(安百刚, 张学元, 宋诗哲等. LY12 铝合金在模拟酸雨溶液中的阻抗谱研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23 (3): 167-170)
- [13] Lin G, Lin H G, Zhao Y T. Application Handbook of Aluminium Alloys[M]. Beijing: China Machine Press, 2006
(林钢, 林慧国, 赵玉涛. 铝合金应用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006)
- [14] Song S Z, Tang Z L. An electrochemical impedance analysis on aluminium in 3.5%NaCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1996, 16 (2): 127-132
(宋诗哲, 唐子龙. 工业纯铝在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16 (2): 127-132)
- [15] Gan Z, Wang Y. Influence of microstructure on exfoliation corrosion of 2024 aluminium alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1995, 7 (3): 208-209
(甘株, 王云. 微观结构对 LY12 铝合金剥蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7 (3): 208-209)

EIS CHARACTERISTIC OF LY12CZ ALUMINIUM ALLOY WITH ALUMINIUM CLAD UNDER ANODIC POLARIZATION IN NaCl SOLUTION

ZHANG Zheng¹, SONG Shizhe^{1,2}, TAO Lei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;

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

Abstract: The corrosion processes of LY12CZ aluminium alloy and Al clad LY12CZ alloy were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under anodic potential steps in 0.1 mol/L NaCl solution. According to the characteristics of EIS, the electrochemical equivalent circuit was established. The corrosion mechanisms of the aluminium alloys were further analyzed. The results showed that the EIS characteristics of LY12CZ aluminium alloy and Al clad LY12CZ alloy are similar during the corrosion processes. Their Nyquist plots both consist of two capacitive arcs. During the pitting propagation of Al clad LY12CZ alloy, the radius of capacitive arcs in Nyquist plot increased temporarily, because the oxide films between LY12CZ and aluminium clad inhibited the pitting propagation.

Key words: EIS, LY12CZ aluminium alloy, Al clad