

电化学噪声表征 7075 铝合金的模拟大气腐蚀过程

刘晓磊, 何建平, 陈素晶

南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016

摘要: 用电化学噪声表征 7075 铝合金的模拟大气腐蚀过程, 旨在探索电化学噪声方法在航空器腐蚀检测上的应用。用吸附 3.5% NaCl 电解液的镜头纸紧贴于试样表面以模拟大气腐蚀环境, 测试了 7075T6 铝合金的腐蚀电流、电位随浸泡时间的波动。电化学噪声实验结果显示, 腐蚀初期电流波动幅度较小, 正负方向幅度相当, 腐蚀 2 h 后; 电流波动表现为正向锯齿波, 幅度增大到 0.3 μA 左右; 6 h 后电流表现为幅度不等的负向波动。可以预测 2 h 后铝合金钝化膜的破坏是腐蚀的主要过程, 6 h 后钝化膜的修复则占主导地位。

关键词: 铝合金; 大气腐蚀; 电化学噪声

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0386-03

ELECTROCHEMICAL NOISE OF 7075 ALUMINUM ALLOY DURING A SIMULATED ATMOSPHERIC CORROSION PROCESS

LIU Xiao-lei, HE Jian-ping, CHEN Su-jing

College of Material Science and Technology of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016

ABSTRACT: Lens tissue absorbing 3.5% sodium chloride solution was clung on the surface of sample to simulate atmospheric corrosion. The corrosion current, potential fluctuations of 7075T6 aluminum alloys were measured. It has been observed that amplitude of current fluctuations was rather low in initial corrosion stages. Current fluctuations presented positive zigzag wave after 2 h corrosion, and current showed negative various fluctuations after 6 h. It was possible that breakdown of passive film was the main process after 2 h corrosion, whereas repair of the passive film was dominant after 6 h.

KEY WORDS: aluminum alloy; atmospheric corrosion; electrochemical noise

腐蚀一直是航空领域关注的焦点问题^[1-3]。大气环境下铝合金腐蚀的内在特征是亚稳态点蚀的发生和钝化膜的破裂、修复, 其腐蚀过程可以表现为腐蚀电流和电位随时间的波动, 即电化学噪声。

关于金属腐蚀过程中的电化学噪声已有许多研究成果。从噪声测量可以得到表征腐蚀速率的参数, 其积分概率图可以提供区分不同腐蚀类型的重要参数^[4]。通过对含钨的酸性溶液中纯铝的电化学噪声进行测量, 并用 FFT 对电化学噪声进行数值处理, 将噪声的时域谱转换为功率谱后^[5], 所得噪声功率谱密度的截止频率、线性部分的斜率^[6,7]以及腐蚀指数^[8]等可以用于判断腐蚀的类型。此外通过小波变换还可以计算噪声电阻^[9]和点蚀发生时的电化学噪声密度^[10], 也

是表征均匀腐蚀、点蚀的重要方法。

金属表面钝化膜的破裂与修复过程在噪声时域谱上可以获得直接的反映, 噪声的时域关系能够显示各时间节点的电位和电流的波动, 这些波动对应着金属表面状态的变化。在腐蚀过程中, 点蚀的诱导期将会出现暂态峰, 其电位的迅速下降与蚀点的形核和长大有关, 电位的缓慢恢复则决定于蚀点的死亡速率^[11]。

需要指出的是, 在研究电化学噪声时, 仍有测量单电极的开路电位与双电极的自偶合电位之分, 由于测量原理的不同, 两者所获得的结果并没有必然的对等关系。单电极的开路电位易受背景噪声的影响, 有些小的电位波动被掩盖而失去准确揭示点蚀规律的可能性。而双电极偶合时近乎稳定状态下的电位、电流波动, 能够更好地抑制背景噪声的影响, 也更有助于揭示腐蚀规律。用电化学噪声表征 7075 铝合金的模拟大气腐蚀过程, 旨在探索电化学噪声方法在航空器腐蚀检测上的应用。

1 实验方法

本实验采用厚为 2.7 mm 的 7075 包铝板材, 去除表面包

收稿日期: 2005-09-07 初稿; 2005-11-30 修改稿

基金项目: 民航总局 2000 科研资助项目“航空器隐蔽区域腐蚀状况监测系统”

作者简介: 刘晓磊(1979-), 女, 硕士研究生, 研究方向为航空材料的腐蚀损伤。

Tel: 025-52112626 E-mail: xiaoleiliu@nuaa.edu.cn

铝层后,按 T6(480 ℃ 固溶,120 ℃/24 h 人工时效)制度处理,合金成分为 (mass%): 0.30Mn, 1.60Cu, 2.80Mg, 5.52Zn, 余 Al. 用线切割制成圆片状试样,并用环氧树脂封装,电极工作面积为 1.33 cm². 打磨到 1000# 金相砂纸,抛光后用丙酮除油,去离子水冲洗干净,在干燥器中放置 24 h 后测试. 电解液为 3.5% NaCl 中性溶液,镜头纸吸附电解液后平铺于工作电极表面,毛面向下,单层镜头纸厚度为 46 μm ± 2 μm^[12],使电极表面形成一层均匀、稳定的薄电解液膜. 把试样置于液面之上 0.5 cm 左右,并且镜头纸的两端与本体溶液连通,通过镜头纸的毛细作用使工作电极和参比电极连通,同时试样表面的电解液不断得到补充,实验温度(35 ± 1)℃.

对电极与工作电极材质、制备过程相同,以饱和甘汞电极为参比电极. 采用 Solartron 1287 测量 7075 铝合金腐蚀电流和电位的波动,稳定 10 min 进行第一次噪声测定,2 h 后测量第二次,6 h 后测量第三次,测量持续时间均为 300 s,采样频率是 0.2 Hz. 本研究得到的电化学噪声时域谱的波动现象,在以前研究中没有出现过,所以着重对该波动的表象进行初步探讨,而不对其进行数学解析.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀过程中电流和电位波动

在试样表面覆以 20 层镜头纸,把试样置于液面之上 0.5 cm 左右,工作电极和参比电极通过镜头纸连通,测量工

作电极的腐蚀电流和电位. 第一次与 2 h 后的腐蚀电流、电位波动如图 1、2 所示.

图 1a 中,腐蚀电流呈现随机波动,幅度较小,且正负方向振动幅度相当. b 中腐蚀电位的平均值约为 0.74 V. 铝合金实验前在干燥器中已放置 24 h,表面形成了一层较为稳定的钝化膜薄层,在腐蚀的最初阶段,钝化膜较为完整,因此腐蚀电位的平均值较新鲜金属高,电流、电位的波动幅度较小,总体上可以认为电极处于近似的稳定状态^[13]. 第一次噪声测试后通过光学显微镜,在放大 100 倍时可以看到试样表面呈灰白色,几乎没有氯离子侵蚀所产生的灰黑色麻点.

从图 2a 看到,腐蚀 2 h 后铝合金腐蚀电流的平均值增大到 1.0 μA 左右,电流呈现正向锯齿波,波动幅度为 0.3 μA 左右,周期约为 18 s. 透过光学显微镜 100 倍观察到,电极表面有一些针状的腐蚀小孔,一部分相邻的小孔互相连起. 显然,电流的每个突然增大和电位的下降都对应着一次钝化膜的局部破坏^[11]. 时域谱中出现大量电流的正向刺波,证明钝化膜上点蚀长大^[8].

钝化膜的成膜过程和溶解过程往往是同时存在的,铝合金处于活化还是钝化状态,取决于哪一种过程占主要地位. 薄液层下氧气的传输比溶液相中快得多,阴极氧去极化反应易于进行,铝离子的水解使电极表面容易生成钝化膜,抑制了新鲜金属与腐蚀性离子的接触,从而阻止了更多蚀点的形成. 6 h 后铝合金的腐蚀电流和电位波动如图 3 所示.

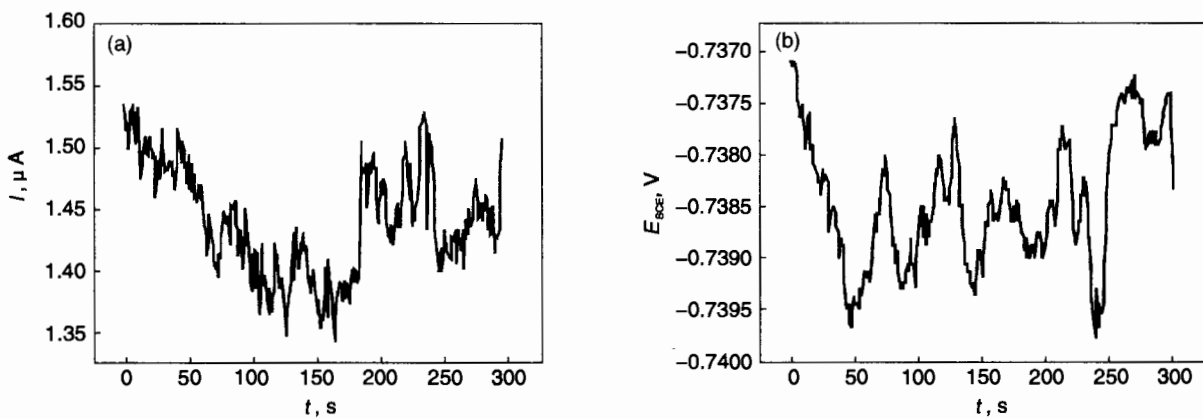


Fig.1 Corrosion current (a) and potential (b) fluctuations of sample in initial corrosion stages

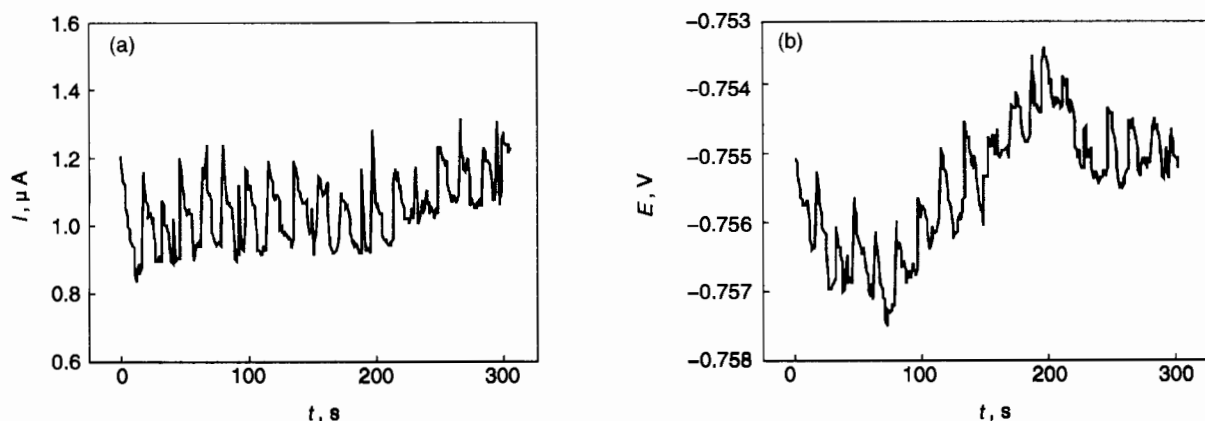


Fig.2 Corrosion current (a) and potential (b) fluctuations of sample after 2 h corrosion

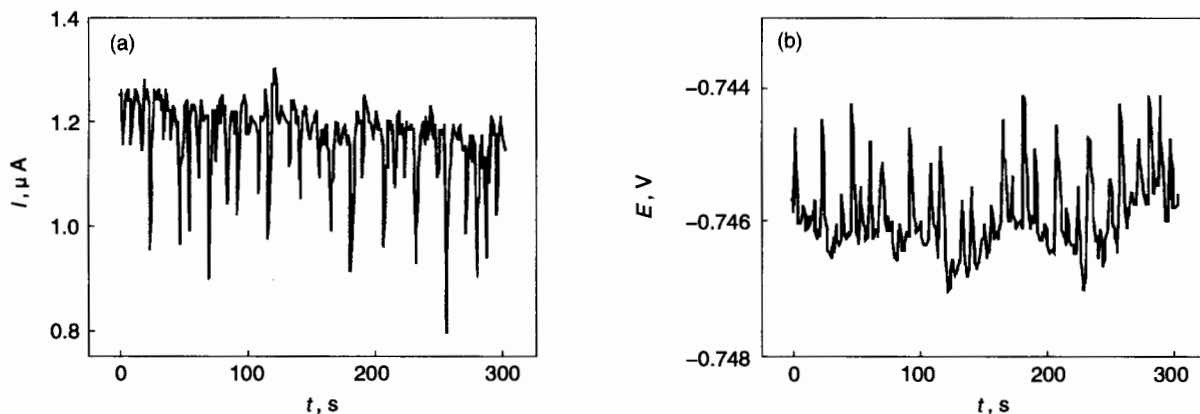


Fig.3 Corrosion current (a) and potential (b) fluctuations of sample after 6h corrosion

从图 3a 可以看到, 电流噪声呈现幅度不等的负向波动, 图 3b 中电位的波动与电流反相, 波形几乎对称. 阳极电流的快速增加归因于钝化膜的破坏和蚀点的形核, 然而点蚀区电流的下降对应于钝化膜的修复^[11]. 可以认为, 此刻铝合金表面非稳定蚀点不断消失, 而新蚀点的生成速率受到抑制, 即钝化膜的修复速率大于破裂速率. 腐蚀的电位波动来源于孔核随机发生、成长和再钝化过程所引起的阳极电流波动, 阳极电流增大, 腐蚀电位负向移动, 阳极电流减小, 电位正向移动. 由于这种波动幅度很小, 可以认为腐蚀电位的波动与阳极电流波动之间是线性关系^[14]. 除去腐蚀后试样表面的腐蚀产物, 在 100M 的显微镜下观察其表面, 发现试样表面大部分被膜覆盖, 膜上只有一些集中的小碎孔, 其它部位原有的小针孔都消失了, 应该是孔口被钝化膜完全覆盖了的缘故.

中性氯化钠环境下, 大气腐蚀中阴极以氧的去极化为主, 因此随液膜厚度的减小, 氧的传输越容易, 那么阳极金属的腐蚀速率就越快. 当氧含量大到一定程度, 反而会使阳极金属进入钝化区, 反应速率明显下降.

3 结论

1. 模拟大气腐蚀环境下, 腐蚀初期铝合金的腐蚀电流的波动幅度较小, 电极表面基本处于稳定状态. 腐蚀 2 h 后, 电流呈现正向锯齿波, 幅度为 $0.3 \mu\text{A}$ 左右, 周期大约是 18 s, 这对应着钝化膜的多处破坏; 6 h 后, 腐蚀电流又呈现众多幅度不等的负向波动, 则对应着钝化膜的修复.

2. 腐蚀电化学噪声与金属表面点蚀发生及钝化膜的修复有密切的关系.

参考文献:

[1] 李获, 张琦, 王弟珍, 郭宝兰. LY12CZ 合金相电化学腐蚀行为的研究[J]. 航空学报, 1997, 18(3): 299.
[2] 胡艳玲, 李获, 郭宝兰. LY12CZ 铝合金型材的腐蚀动力学统计规律研究及日历寿命预测方法探讨[J]. 航空学报, 2000,

21: s53.

[3] 杨晓华, 姚卫星, 段成美. 腐蚀环境下 LC4 铝合金疲劳损伤累积规律研究[J]. 航空学报, 2003, 24(3): 234.
[4] Al-Mazeedi H A A, Cottis R A A. Practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. *Electrochimica Acta*, 2004(49): 2787.
[5] Carla G-C, Isabel M, Pereira S. Electrochemical noise and impedance study of aluminum in weakly acid chloride solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2004(49): 785.
[6] Cabrielli C, Huet F, Oltra R. A review of the probabilistic aspects of localized corrosion[J]. *Corrosion*, 1990, 46: 266.
[7] Fils J, Dawson J L, Wood G C. Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron-carbon alloys in hot caustic sods[J]. *Corros. Sci.*, 1991, 8: 877.
[8] Mansfeld F, Sun Z, Hsu C H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media[J]. *Electrochimica Acta* 2001, 46: 3651.
[9] Dong Z, Guo X, Zheng J. Calculation of noise resistance by use of the discrete wavelets transform[J]. *Electrochemistry communications*, 2001(3): 561.
[10] Janusz S, Kazimierz D, Artur Z. Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity [J]. *Electrochemistry communication*, 2002: 388.
[11] Cheng Y F, Wilmott M, Luo J. L. Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A605 carbon steel by electrochemical noise measurements[J]. *Corros. Sci.*, 1999, 41: 1245.
[12] 徐乃欣, 张承典, 丁翠红. 加速大气腐蚀试验的一种新方案[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3): 228.
[13] Edgemon G L, Danielson M J, Bell G E C. Detection of stress corrosion cracking and general corrosion of mild steel in simulated defense nuclear waste solutions using electrochemical noise analysis [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 245: 201.
[14] 曹楚南. 腐蚀电化学中的频谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1993, 5(1): 1.