

7A04 铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性

董超芳, 安英辉, 李晓刚, 生海, 肖葵

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: 通过盐雾腐蚀试验模拟研究 7A04 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀初期规律, 采用电化学交流阻抗测试和扫描 Kelvin 探针技术, 研究 7A04 铝合金在初期腐蚀过程中的电化学行为。结果表明: Cl^- 对铝合金腐蚀有显著的加速作用, 盐雾试验初期表面出现点蚀坑; 随盐雾时间增长, 点蚀相互连接并扩展, 电化学反应阻抗下降。扫描开尔文探针测试结果表明: 随腐蚀的不断进行, 金属表面阴极区和阳极区不断发生变化, 呈现局部腐蚀的特征, 表面电位也随时间逐渐升高, 阴极区和阳极区逐渐变得明显, 腐蚀反应处于不断加速过程。

关键词: 7A04 铝合金; 大气腐蚀; 电化学交流阻抗; 扫描 Kelvin 探针

中图分类号: TG 172.3 文献标识码: A

Electrochemical performance of initial corrosion of 7A04 aluminium alloy in marine atmosphere

DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, SHENG Hai, XIAO Kui

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The initial corrosion of 7A04 aluminium alloy in marine atmosphere was studied. Salt fog test was used to simulate the marine atmospheric environment. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning Kelvin probe (SKP) were employed to investigate the electrochemical behavior of 7A04 aluminium alloy in marine atmosphere. The results show that the Cl^- can accelerate the atmospheric corrosion of 7A04 aluminium alloy during the beginning exposure period. Pittings appear in the initial stage of salt fog test and link each other to expand with prolonging test time. The electrochemical impedance magnitude declines during the corrosion test. The SKP results indicate that the anodic and cathodic areas change constantly with distinct character of localized corrosion. When the corrosion process continues, the surface potential of 7A04 aluminium alloy increases, while anodic and cathodic area distinguish evidently from each other. Atmospheric corrosion of 7A04 aluminium alloy is promoted during the initial stage in marine air.

Key words: 7A04 aluminium alloy; atmospheric corrosion; EIS; SKP

7A04铝合金Al-Zn-Mg-Cu系列, 具有强度高、密度低等优点, 作为飞机的重要受力件材料已经广泛应用于航空领域, 但其耐蚀性较差, 尤其在含海盐粒子的湿热海洋大气环境中, 极易发生点腐蚀、晶间腐蚀等局部腐蚀, 严重时会造成构件失效从而影响到飞机整机的服役寿命。国内外的研究者对铝合金的大气腐蚀已经开展了广泛的研究, 并且设计了不同的室内

加速试验方法来模拟户外的大气腐蚀^[1-3], 如湿热试验、盐雾试验、周期喷雾复合腐蚀试验、周期浸润复合腐蚀试验以及多因子循环复合腐蚀试验等。

电化学方法是腐蚀科学研究中的重要手段。铝合金大气腐蚀的电化学研究方法目前采用较多的有: 极化测量和电化学阻抗测试方法、电化学噪声法、大气腐蚀检测电池等。其中扫描Kelvin探针测试技术可以

不接触金属表面测定其腐蚀电位及其分布,对界面状态微小变化极为敏感,可以在腐蚀发生的初始阶段检测到腐蚀发生的位置和状况,为全面了解金属在大气中的腐蚀状态提供丰富的信息,其在材料的大气腐蚀行为研究方面有广泛的应用前景。STRATMANN 等^[4]最先利用其自行研制的Kelvin探针装置测定了Fe、Cu和Zn等金属在极薄电解液膜层下的腐蚀电位及极化曲线。TAHARA等^[5]用Kelvin探针技术研究了Fe/Zn在薄液膜下的电偶腐蚀;JUZEIUNAS等^[6]采用Kelvin探针技术研究了Al-Mg合金在不同溶液中初期的腐蚀行为;DE WIT等^[7-8]和FRATILA-APACHITEI等^[9]采用扫描Kelvin探针力显微镜(SKPFM)对铝合金第二相的成分、结构、形状和大小对其点蚀的影响进行了研究。国内学者也开展了相关的研究工作:王佳等^[10]和邹锋等^[11]分别使用Kelvin探针研究了不同种金属在薄液膜下的腐蚀电化学行为;孙志华等^[12]采用Kelvin探针技术研究了铝及铝合金的大气腐蚀。

本文作者利用标准盐雾试验来模拟海洋大气腐蚀,采用扫描Kelvin探针技术进行腐蚀前后的局部电化学测试,并结合传统的电化学阻抗测试和扫描电镜观察等手段,对7A04铝合金在模拟海洋大气环境中的初期腐蚀行为进行研究。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为7A04铝合金(T6),其化学成分见表1,实验用材料均已去除包铝层。

表1 7A04 铝合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of 7A04 aluminium alloy (mass fraction, %)

Mg	Zn	Cu	Mn	Fe	Si	Ti	Al
2.62	5.99	1.51	0.24	0.42	0.068	0.015	Bal.

扫描电镜观察用的试样尺寸为30 mm×20 mm×2.5 mm,经200号、400号、600号、800号至1000号水磨砂纸依次打磨后,采用去离子水冲洗,酒精擦洗冷风吹干后待用。电化学测试用材料尺寸为10 mm×10 mm×2.5 mm,试样用环氧树脂封样后经水磨砂纸打磨至1500号,再用金刚石抛光膏抛光。试验后,采用扫描电镜对试样表面形貌进行观察,同时对腐蚀产物进行了能谱分析。

1.2 盐雾试验

盐雾试验按照 ASTM B117—97 标准进行,试验条件为:5%±0.5%中性 NaCl 溶液连续盐雾,pH 范围为 6.5~7.2,箱体温度控制在 35 °C±1 °C,试验设备为美国 Q-Panel 公司的 Q-Fog CCT1100 型循环腐蚀盐雾箱。为了研究 7A04 铝合金在盐雾试验中的初期腐蚀行为,试验取样时间设定为 4、12、24 和 48 h,然后进行电化学测试和微观形貌观察。

1.3 电化学阻抗测试

电化学阻抗测试系统由 PAR M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器组成,采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,石墨电极为辅助电极。测试前试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 5~10 min,待电位稳定后开始测量。测试激励信号为幅值 10 mV 的正弦波,频率范围为 10 mHz~100 kHz。测试后应用 ZSimpWin 软件对电化学阻抗谱进行拟合分析。

1.4 扫描 Kelvin 探针测试

扫描Kelvin探针测试使用PAR M370电化学扫描工作站,测试在室温下空气中进行,采用面扫描模式,扫描步长100 μm,扫描面积4 000 μm×3 000 μm,探针振动振幅30 μm,探针距试样表面距离小于100 μm。测试前采用饱和甘汞电极(SCE)对扫描Kelvin探针测试系统进行校正。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌和腐蚀产物

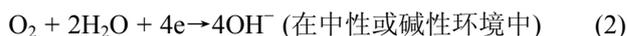
图1所示为7A04铝合金在盐雾试验4、12、24和48 h后的腐蚀形貌,从图中可以看出,在腐蚀初期主要表现为典型的点蚀特征,随着腐蚀时间的延长,点蚀逐渐长大,临近的点蚀坑相互连接不断扩展,点蚀坑被生成的腐蚀产物所覆盖。

对盐雾试验48 h后的腐蚀产物进行EDS能谱分析(图2和见表2),腐蚀产物所含主要元素为Al和O,还有少量的Mg、Zn和Cl。

铝合金在大气环境中发生腐蚀,其腐蚀机制主要是电化学腐蚀,其电极反应为



阴极主反应:



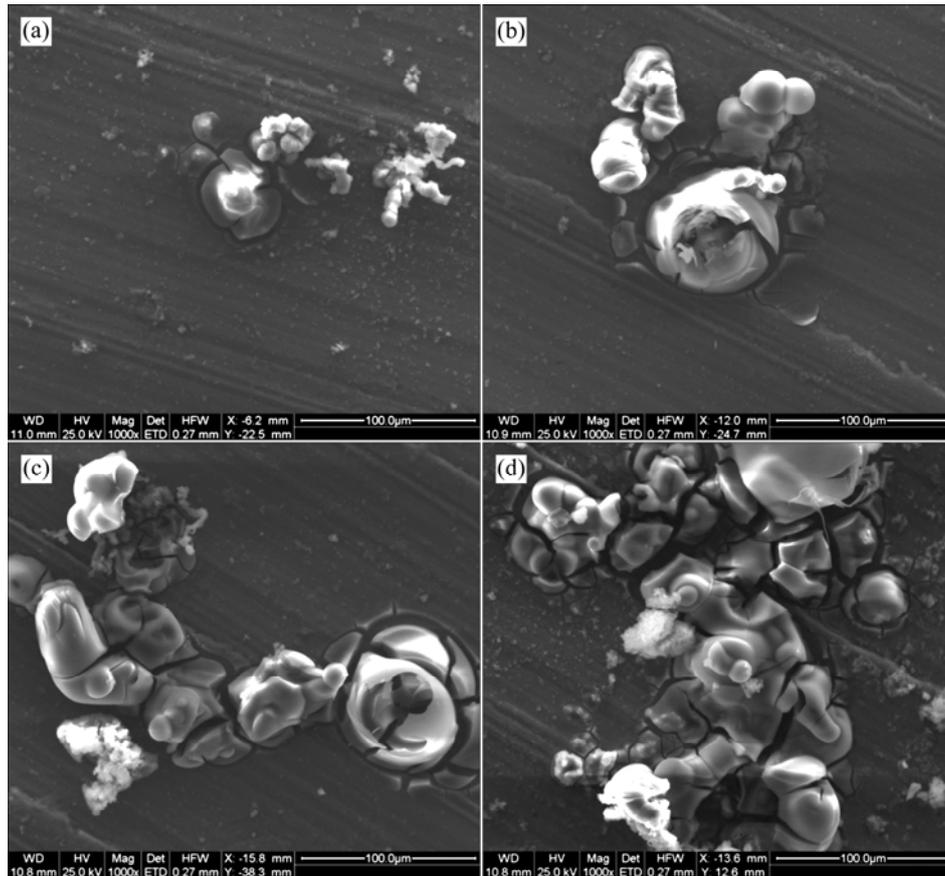


图1 7A04 铝合金盐雾试验不同时间后的腐蚀形貌

Fig.1 Surface morphologies of 7A04 aluminium alloy after salt fog test for different times: (a) 4 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

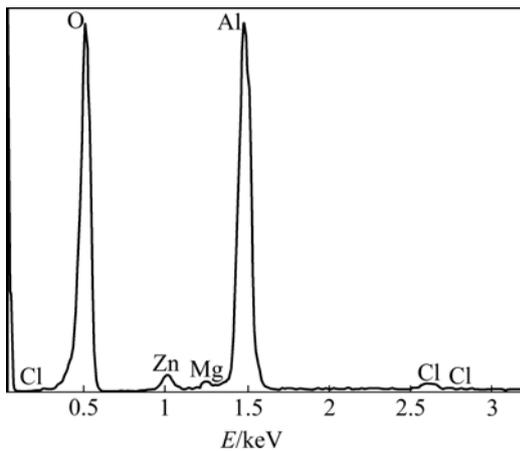


图2 7A04 铝合金腐蚀产物的EDS 能谱

Fig.2 EDS results of corrosion products of 7A04 aluminium alloy

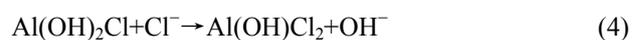
大气污染组分被认为是加速金属大气腐蚀的主要因素，特别是 Cl^- 对于铝合金的腐蚀敏感性影响显著。 Cl^- 首先在铝合金表面的活性位置如氧化膜不完整或

表2 7A04 铝合金腐蚀产物EDS 能谱分析

Table 2 Elements analysis of corrosion products of 7A04 aluminium alloy by EDS

Element	w/%	x/%
O	64.12	76.60
Mg	0.38	0.30
Al	30.19	21.39
Cl	0.65	0.35
Zn	4.66	1.36
Total	100.00	100.00

材质不均匀处发生吸附，接下来发生吸附的离子与氧化膜的化学反应，氧化膜的减薄、破裂和裸露铝的直接溶解^[13]。 Cl^- 通过竞争吸附，经过一系列反应，最终产物为可溶于水的 AlCl_3 ，反应步骤为^[14]



为提高铝合金的强度通常通过一定的方式(如时效热处理)在合金中引入第二相(时效析出相), 7A04铝合金属于Al-Zn-Mg-Cu系铝合金, 其主要含有的第二相为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 $(\text{Al}, \text{Cu})_6(\text{Fe}, \text{Cu})$ 和 MgZn_2 ^[15-16]。其中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 和 $(\text{Al}, \text{Cu})_6(\text{Fe}, \text{Cu})$ 相对铝基体的电位要正, 在局部腐蚀中作为阴极加速其周围基体的腐蚀, MgZn_2 相相对铝基体的电位更负, 作为阳极会优先发生腐蚀溶解。铝合金的点蚀最初从第二相颗粒附近开始, 通过第二相颗粒之间或与铝合金基体形成电偶对, 发生阳极溶解, Cl^- 的存在会加速铝合金表面氧化膜的破裂从而加速腐蚀。

2.2 电化学阻抗谱分析

图3所示为7A04铝合金经过不同时间盐雾腐蚀后的电化学阻抗谱, 从Nyquist图中可见, 腐蚀4~12 h期间, 其电化学阻抗谱由一个高-中频容抗弧和一个中-低频感抗弧组成。随腐蚀时间延长至24~48 h, 中-低频感抗成分逐渐减弱并消失, 容抗弧半径也不断减小, 到48 h出现不太明显的两个容抗弧。

合金电化学阻抗谱上出现中-低频感抗弧的原因至今尚无定论。KEDAM等^[17]认为是由于合金表面原始氧化膜保护性减弱所致。曹楚南等^[18]认为有钝化膜覆盖的金属表面可能在钝化膜点蚀诱导期产生感抗, 一旦钝化膜穿孔, 点蚀进入发展期, 感抗成分即消失。上述两种观点实际上都可以说明, 7A04铝合金在盐雾初期由于合金表面氧化膜的腐蚀, 将导致合金电化学阻抗谱上出现中-低频感抗弧; 同时, 随盐雾时间的延长, 由于表面氧化膜保护性减弱, 反应电阻降低, 表现为高-中频容抗弧半径逐渐减小; 而且随氧化膜不断减薄, 导致感抗成分不断减弱。当氧化膜溶解而露出合金基体时, 合金基体开始腐蚀, 感抗成分消失。

从Bode图可见, 随着腐蚀时间的延长, 阻抗模值有所下降; 相角的变化较为明显, 腐蚀4 h后在高-中频有明显的相角峰。随着腐蚀时间延长, 相角峰值不断下降并且相角峰向低频方向移动。盐雾腐蚀48 h后, 呈现出不太明显的两个时间常数特征, 中低频相角峰的出现对应铝合金基体发生腐蚀电化学反应。

根据铝合金在盐雾腐蚀中的腐蚀机理, 结合曹楚南的电化学腐蚀原理^[19], 提出了等效电路模型如图4所示, 其中 R_s 为溶液电阻, $CPE1$ 和 R_1 分别为外层电容和电阻(包括氧化膜和腐蚀产物), L 为电感, $CPE2$ 和 R_{ct} 分别为反应界面双电层电容和电荷转移电阻。

对等效电路中的电容元件用常相位角元件 CPE 来替换, 能得到更好的拟合结果, 定义 $CPE=Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$,

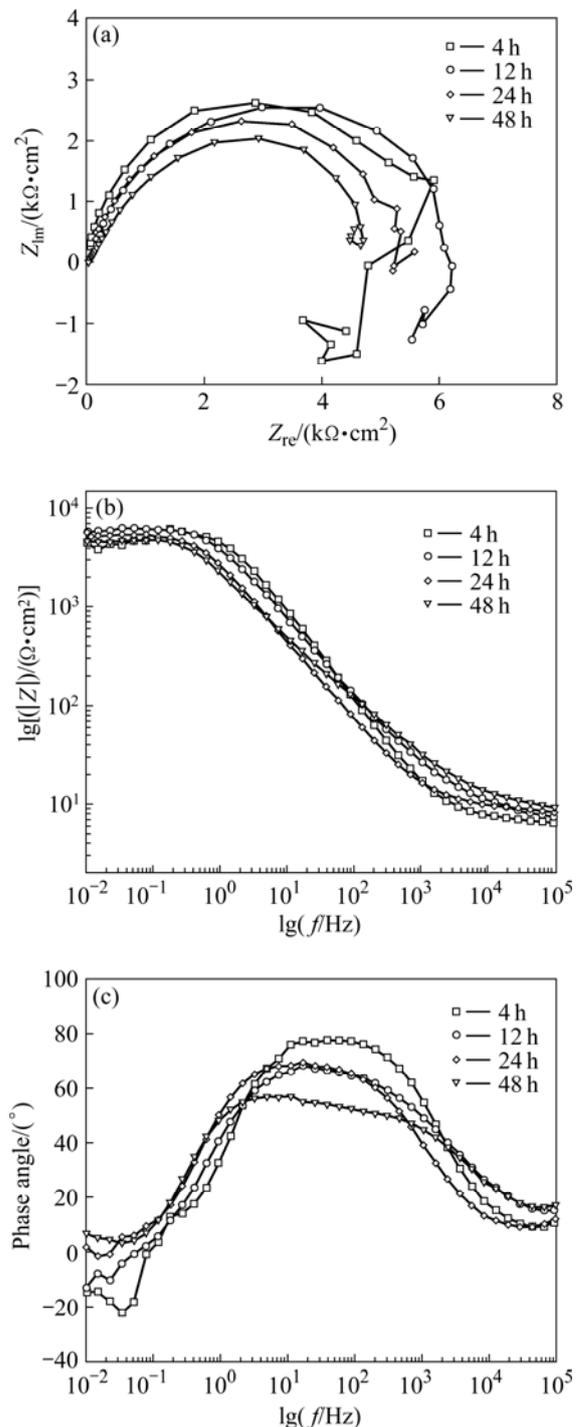


图3 7A04 铝合金盐雾腐蚀后的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectrum (EIS) of 7A04 aluminium alloy after salt fog: (a) Nyquist diagram; (b), (c) Bode diagrams

当 $n=0$ 时, Y_0 相当于 $1/R$, 即 CPE 为电阻性, 阻抗为 R ; 当 $n=1$ 时, Y_0 相当于 C , 即 CPE 为电容性, 阻抗为 $1/(j\omega C)$; 当 $n=-1$ 时, Y_0 相当于 $1/L$, 即 CPE 为电感性, 阻抗为 $j\omega L$; 当 $n=0.5$ 时, 即为 Warburg 阻抗。

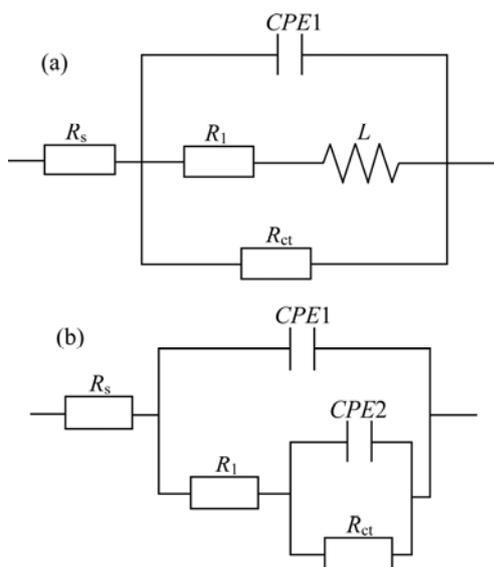


图4 7A04 铝合金在盐雾腐蚀初期 EIS 测试的等效电路模型
Fig.4 Equivalent circuits of 7A04 aluminium alloy after salt fog test using for EIS analysis: (a) 4-12 h; (b) 24-48 h

盐雾腐蚀 4~12 h 后的电化学阻抗谱采用等效电路模型(见图 4(a))来拟合, 盐雾腐蚀 24~48 h 后的电化学阻抗谱采用等效电路模型(见图 4(b))来拟合, 拟合结果见表 3。

$1/R_{ct}$ 值的变化可以反映出腐蚀的趋势和速率。从图 5 中可以看到, $1/R_{ct}$ 值随试验时间的延长而增加, 表明盐雾初期腐蚀速率呈增大趋势, 是加速腐蚀过程。

2.3 扫描 Kelvin 探针测试结果与分析

图 6 所示为盐雾腐蚀不同时间的 7A04 铝合金表面的 SKP 电位分布图, 从图中可以看到金属表面状态的变化情况。

未腐蚀的铝合金表面电位分布较为均匀, 电位范围在-827~-722 mV 之间, 阴极区和阳极区的电位差在 105 mV 以内, 在三维立体图 6(a)上表现相对很平坦, 在电位分布投影图上也可以看到表面活性点呈随机性分布。腐蚀进行 4 h 后合金表面电位上升, 范围

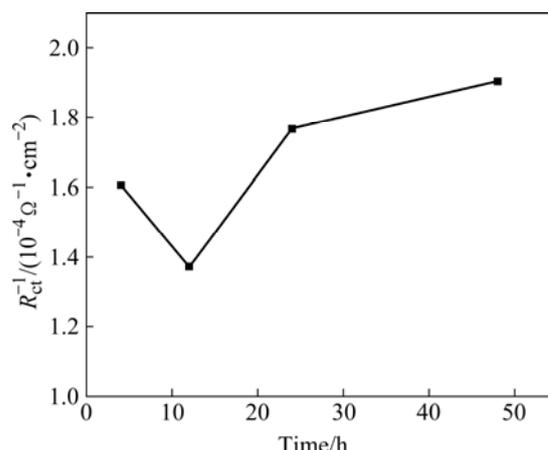


图5 7A04 铝合金盐雾腐蚀后 $1/R_{ct}$ 随时间的变化曲线
Fig.5 Reciprocal curves of R_{ct} changing with test time for salt fog

在-876~-464 mV 之间, 阴极区和阳极区的电位差增大到 412 mV 以内, 说明试验 4 h 后铝合金表面已经开始腐蚀, 并且腐蚀速度很快, 从 4 h 的电位投影图中可以看到明显的阴极区和阳极区。腐蚀进行到 12 h 后, 表面电位分布范围和 4 h 后的变化不大; 随后腐蚀 24~48 h 时, 合金表面电位范围有所上升, 阴极区和阳极区的电位差变化都不大。

随着腐蚀时间的延长, 在电位分布图上出现了明显的阴极区和阳极区, 这是由于Cl⁻吸附在金属表面, 破坏了合金表面的氧化膜, Al₇Cu₂Fe、(Al, Cu)₆(Fe, Cu)和MgZn₂等第二相颗粒和铝合金基体暴露在腐蚀环境中, 合金表面含Al₇Cu₂Fe和(AI, Cu)₆(Fe, Cu)的区域表现为阴极区, 其周围基体为阳极区, 含MgZn₂相的区域表现为阳极区, 其周围基体为阴极区, 形成许多局部微电池, 进而在第二相附近发生了点蚀。

比较图 6(b)~(e)可以发现, 随腐蚀不断进行, 金属表面阴极区和阳极区不断发生变化, 呈现局部腐蚀的特征; 另外, 表面电位也随时间逐渐升高, 阴极区和阳极区逐渐变得明显, 说明腐蚀反应处于不断加速过程, 与微观形貌观察和电化学阻抗分析结果相吻合。

表3 盐雾不同时间的电化学拟合参数

Table 3 Fitting results of EIS equivalent circuits of 7A04 aluminium alloy after salt fog test

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$(Y_0)_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n_1})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$(Y_0)_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n_2})$	n_2	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4	6.948	2.601×10^{-5}	0.896 5	8 516	—	—	5.648×10^4	6 225
12	8.122	4.95×10^{-5}	0.773 3	1 472	—	—	1.318×10^5	7 286
24	6.327	4.517×10^{-6}	0.831 1	3.837	6.249×10^{-5}	0.827 1	—	5 660
48	9.11	6.921×10^{-5}	0.707 2	350.2	2.17×10^{-5}	0.872 8	—	5 251

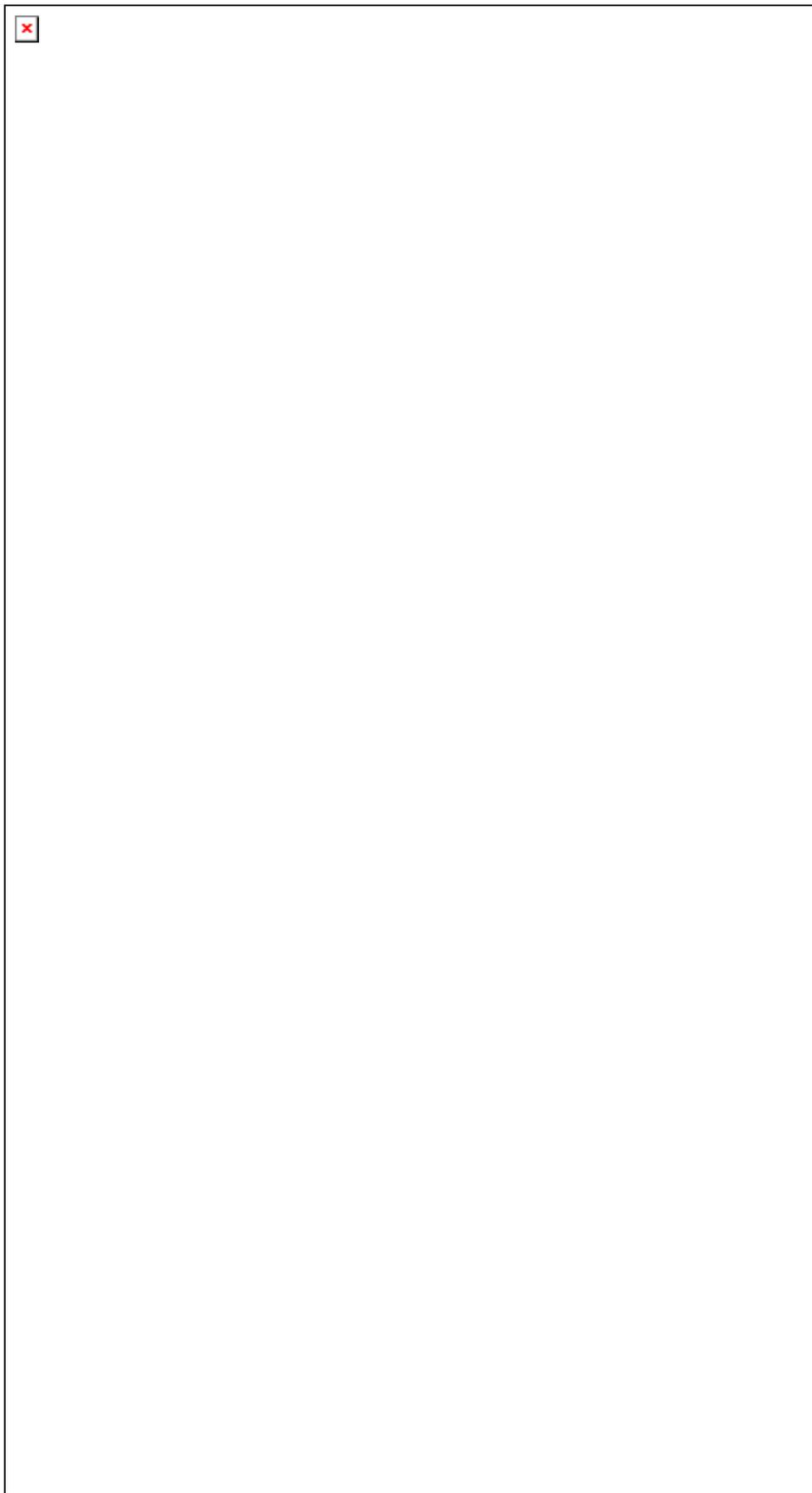


图 6 在盐雾试验初期 7A04 铝合金表面 SKP 电位分布图

Fig.6 SKP diagrams of 7A04 aluminium alloy after salt fog test: (a) 0 h; (b) 4 h; (c) 12 h; (d) 24 h; (e) 48 h

3 结论

1) 在模拟海洋大气中, Cl^- 对 7A04 铝合金腐蚀有显著的加速作用, 盐雾试验初期合金表面出现点蚀坑。随盐雾时间增长, 点蚀相连并不断扩展。

2) 7A04 铝合金腐蚀过程中电化学反应阻抗逐渐下降, 腐蚀速度不断增加。

3) 铝合金表面的 SKP 电位分布结果表明, 随腐蚀不断进行金属表面阴极区和阳极区不断发生变化, 呈现局部腐蚀的特征, 表面电位也随时间逐渐升高, 阴极区和阳极区的逐渐变得明显, 腐蚀反应处于不断加速过程。

REFERENCES

- [1] 金蕾, 唐其环, 彭长灏, 牟献良. 大气腐蚀的模拟加速试验方法研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 214-215.
JIN Lei, TANG Qi-huan, PONG Chang-hao, MU Xian-liang. Accelerated testing for simulating acidic pollution and marine environment induced atmospheric-corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 214-215.
- [2] 孙志华, 李金桂, 李牧铮. 金属材料大气腐蚀加速试验研究的发展趋势[J]. 材料工程, 1995(12): 41-42.
SUN Zhi-hua, LI Jin-gui, LI Mu-zheng. Future of accelerated atmospheric corrosion testing of metal materials[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(12): 41-42.
- [3] 张琦, 程基伟. 高强铝合金加速腐蚀方法的研究[J]. 航空学报, 2000, 21(S): 39-42.
ZHANG Qi, CHENG Ji-wei. Study of the accelerated corrosion tests of high-strength aluminum alloys[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(S): 39-42.
- [4] STRATMANN M, STRECKEL H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers — I. Verification of the experimental technique[J]. Corrosion Science, 1990, 30(6/7): 681-734.
- [5] TAHARA A, KODAMA T. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe[J]. Corrosion Science, 2000, 42(4): 655-673.
- [6] JUZELIUNAS E, SUDAVICIUS A, JUTTNER K, FURBETH W. Study of initial stages of Al-Mg alloy corrosion in water, chloride and Cu(II) environment by a scanning Kelvin probe and XPS[J]. Electrochemistry Communications, 2003(5): 154-158.
- [7] de WIT J H W. Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2841-2850.
- [8] ANDREATTA F, TERRY H, de WIT J H W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2851-2862.
- [9] FRATILA-APACHITEI L E, APACHITEI I, DUSZCZYK J. Characterization of cast AlSi(Cu) alloys by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 5892-5896.
- [10] 王佳, 水流彻. 使用Kelvin 探头参比电极技术研究液层厚度对氧还原速度的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 180-188.
WANG Jia, TSURU T. An investigation on oxygen reduction under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15(3): 180-188.
- [11] 邹峰, 韩薇. 利用Kelvin 探针进行金属薄液层下电化学测量[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 192-195.
ZOU Feng, HAN Wei. Electrochemical study of metals under thin electrolyte layer with Kelvin probe method[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 192-195.
- [12] 孙志华, 刘明辉, 邹礼明, 张晓云, 陆峰, 陶春虎, 王佳. 用Kelvin探头技术研究铝合金的大气腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(2): 87-91.
SUN Zhi-hua, LIU Ming-hui, ZOU Li-ming, ZHANG Xiao-yun, LU Feng, TAO Chun-hu, WANG Jia. Study on atmospheric corrosion of aluminum alloy by Kelvin probe technique[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(2): 87-91.
- [13] ELOLA A S, OTERO T F, PORRO A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854-863.
- [14] GRAEDEL T E. Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the heat atmosphere[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 204-212.
- [15] ANDREATTA F, TERRY H, de WIT J H W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2851-2862.
- [16] 李劲风, 郑子樵, 任文达. 第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机制[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 81-83.
LI Jin-feng, ZHENG Zi-qiao, REN Wen-da. Function mechanism of Secondary phase on localised corrosion of Al alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(2): 81-83.
- [17] KEDDAM M, KUNTZ C, TAKENOUTI H, SCHUSTER D, ZUILI D. Exfoliation corrosion of aluminum alloys examined by electrode impedance[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(1): 87-97.
- [18] 曹楚南, 王佳, 林海潮. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 261-270.
CAO Chu-nan, WANG Jia, LI Hai-chao. Effect of Cl^- ion on the impedance of passive-film-covered electrodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1989, 9(4): 261-270.
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 276-305.
CAO Chu-nan. Principle of corrosion electrochemical[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 276-305.

(编辑 何学锋)