文章编号:1673-9981(2013)03-0168-06

MgCl₂液滴对 1420Al-Li 合金腐蚀行为的研究

李朝兴^{1,2},徐 静¹,李劲风²,邓畅光¹,陈和兴¹

1.广州有色金属研究院,广东广州 510650;2.中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083

摘 要:采用开尔文探针对 1420Al-Li 合金在初始浓度为 0.1~1.0 mol/L、体积为 4 μL 的 MgCl₂液滴下 的腐蚀行为进行了研究.结果表明,当 MgCl₂液滴初始浓度为 0.1 ,0.3 mol/L 时,主要发生丝状腐蚀,其 电位基线在 -0.7~-0.8Vsne范围内,随着合金表面丝状腐蚀生长的停止与开始,出现电位突然增加而 后立即下降的现象.当初始浓度增加到 1 mol/L 时,主要发生孔蚀,随着孔蚀的不断形成与钝化,出现电 位突降而后立即回复的现象.当液滴达到环境相对湿度后,随着 MgCl₂初始浓度的增加阴极极限电流减 小,腐蚀速率降低.

关键词:1420Al-Li合金;开尔文探针;腐蚀;MgCl₂液滴 中图分类号:TG171 文献标识码:A

大气腐蚀是金属腐蚀中一种很普遍的形式,不同于在本体溶液中的腐蚀.目前,大气腐蚀主要有三种研究模型:第一种是研究金属在电解质薄液膜层下的腐蚀,而且通常假定薄液膜电解质浓度及厚度不随时间变化^[1-3].这与实际情况有较大差异,由于大气环境湿度与薄液膜电解质平衡湿度的差异,薄液膜层可能吸收或蒸发水分,从而导致薄液膜层浓度和厚度随时间变化.第二种是研究金属材料在干湿循环条件下的腐蚀行为^[4-5].第三种是模拟金属材料表面存在液滴时,研究金属材料在不同湿度大气环境下的腐蚀行为^[6-7].

有学者认为电位波动可以反映腐蚀过程^[8]. Magaino S 等^[9]研究 304 不锈钢在液滴下的腐蚀时 发现,稳定孔蚀的形成对应于电位的突然下降.用传 统电化学方法无法有效检测液滴或电解质薄液膜下 的腐蚀行为,而采用开尔文电子探针(KP)测量开路 电位解决了这一难题.本文介绍了采用开尔文电子 探针检测 1420Al-Li 合金在 MgCl₂液滴腐蚀过程中 的电位变化特征,并观察了样品的腐蚀形貌.

1 实验方法

实验材料为经过时效处理的厚度为 1.0 mm 的 1420Al-Li 合金板材.测试样品大小为 15 mm×15 mm×1 mm,用环氧树脂封样,其工作面用砂纸打磨 后再用金刚石抛光液抛光,然后用酒精除油,最后用 去离子水清洗并在空气中干燥.

腐蚀介质为 MgCl² 溶液,其初始浓度分别为 0.1,0.3,1.0 mol/L.用微液管把4 mL MgCl² 溶液 滴在 1420Al-Li 合金样品表面,然后立即把样品放 入 KP 腔体(21cm×19cm×21 cm),将探针置于液 滴上方,测试其 Volta 电位(对应于 OCP).测试过程 中,KP 腔体内相对湿度保持在 33%, MgCl² 平衡浓 度为4.9 mol/L.

KP测试后,一部分样品用去离子水冲洗表面, 并在空气中干燥;另一部分样品用 75 ℃的 2% CrO₃ +5% H₃ PO₄ 溶液清除其表面的腐蚀产物^[10],然后 用 Quanta200 扫描电镜观察腐蚀形貌.

在测试过程中,当液滴平衡湿度与腔体湿度一致,且液滴高度恒定时,采用 KP 面扫描分析液滴形

收稿日期:2013-04-22

作者简介:李朝兴(1984-),男,吉林四平人,硕士.

貌,并测试液滴高度和底面直径.

2 实验结果

2.1 初始浓度对电位的影响

把表面有 MgCl₂ 液滴的样品放入相对湿度为 33%的 KP 腔体中,由于原始 MgCl₂ 液滴的平衡湿 度大于 KP 腔体气氛的相对湿度(RH),液滴中的水 分会逐渐蒸发.在 KP 测试中发现,当液滴高度稳定 时在 1420Al-Li 合金表面形成一层球冠状的 MgCl₂ 薄液膜.这与 Frankel^[11]等人的实验现象基本一致. 在 MgCla初始浓度分别为 0.1,0.3,1.0 mol/L 时, 所测液滴最终高度分别为 34,104,290 μ m.图 1 为 MgCla液滴初始浓度为 0.1,0.3 mol/L 时电位及液 滴高度随时间变化的曲线.由图 1 可知,随腐蚀时间 的延长,液滴高度降低,当分别降至 34,104 μ m 时, 液滴高度不再变化.图 1 还显示,随时间延长,电位 基线的变化分为 3 个阶段.初始阶段在高电位水平, 电位基线变化缓慢,随后电位陡降,最终电位基线保 持在 $-0.7 \sim -0.8$ V_{SHE}之间.同时,在电位基线附 近存在电位急剧上升后又突然下降的现象.



图 1 MgCl²液滴初始浓度为 0.1,0.3 mol/L 时电位与液滴高度随时间变化的关系 Fig.1 Volta potential and drop height as functions of time under MgCl² drop with initial 0.1 mol/L and 0.3 mol/L concentrations

MgCl²液滴初始浓度增加到 1.0 mol/L 时,电 位曲线和液滴高度随时间变化的曲线如图 2 所示. 由图 2 可知,随着腐蚀时间延长,液滴高度降低,电 位基线缓慢降低.当液滴高度降至 290 μm 时,高度 不再变化,而电位基线保持在-0.7~-0.8 Vsne之



图 2 MgCla液滴初始浓度为 1.0 mol/L 时电位与液滴高度随时间变化的关系

Fig.2 Potential and drop height as a function of time under MgCl² drop with initial 1.0 mol/L concentration

间.其电位基线缓慢降低的现象与初始浓度为0.1 mol/L和0.3 mol/L的情况有所不同.其电位变化 有两种形式,一种是沿着电位基线-0.65~-0.7 VsHE缓慢增加而后突然降低;另一种是电位先突然 降低而后再缓慢增加到电位基线附近.这两种电位 的变化形式在电位基线-0.7~-0.8VsHE附近频繁 出现.这说明电位的变化频率与 MgCl2的初始浓度 有关,初始浓度低则电位变化的频率也比较低.

2.2 MgCl₂初始浓度对腐蚀的影响

图 3 为 MgCl₂液滴初始浓度为 0.1 mol/L 时,样 品分别在腐蚀时间 900,1700,17000 s 的腐蚀形貌,即 样品分别在图 1 曲线中 A,B,C 处的微观组织形貌. 图 3(a)显示试样表面腐蚀面积很小,而从图 1 的 A 处可看出其电位保持在较高水平.当腐蚀时间延长至 1700 s 时,图 3(b)显示试样发生丝状腐蚀,表明腐蚀 速率增大,而从图 1 曲线 B 处可看出此时其电位基线 处于较低水平.当腐蚀时间为 17000 s 时,从图 3(c)可 观察到丝状腐蚀,且在很多区域观察到腐蚀线,腐蚀 面积较大,而从图 1 的 C 处可看出其电位较低.



图 3 MgCl 液滴初始浓度为 0.1 mol/L 时不同腐蚀时间的腐蚀形貌 (a)900s;(b)1700s;(c)17000s

Fig.3 Corrosion morphologies of the samples under MgCl² drop with initial 0.1 mol/L concentration for different etching time (a) 900 s; (b) 1700s; (c) 17000 s

图 4 为初始浓度 0.3 mol/L、腐蚀 13000 s 时样 品的腐蚀形貌.由图 4 可观察到丝状腐蚀的腐蚀形 貌,这种丝状腐蚀的腐蚀线比较短,但数量比初始浓 度为 0.1 mol/L 的多.图 5 为初始浓度 1.0 mol/L、 腐蚀 6000 s 时样品的腐蚀形貌.由图 5 可观察到样 品主要为孔蚀,且腐蚀孔无规律分布,腐蚀孔的直径 小于 2 μm(图 5b).实验结果表明,随着液滴初始浓 度的增加,腐蚀速率降低.

3 结果讨论

3.1 初始浓度对腐蚀电流的影响

随着 MgCl₂浓度的变化,氧的溶解度也随之变化.在 MgCl₂液滴对金属腐蚀的过程中,不同腐蚀时



- **图 4** MgClz液滴初始浓度为 0.3 mol/L、腐蚀 13000s 时 样品的腐蚀形貌
- Fig.4 Corrosion morphologies of the samples under MgCl ² drop with initial 0.3 mol/L concentration after 13000s



图 5 MgClz液滴初始浓度为 1.0 mol/L、腐蚀 6000s 时样品的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphologies of the samples under MgCl2 drop with initial 1.0 mol/L concentration after 6000s



- 图 6 不同初始浓度 MgCl₂液滴中氧溶解度降低条件下 阴极极限电流与腐蚀时间之间的关系
- Fig.6 Calculated cathodic limiting current associated with oxygen reduction in MgCl₂ solution drops with different initial concentrations

间的阴极极限电流可以用 Fick 第一定律来 计算^[12]:

$$I_{\text{cath}} = \frac{n FDC}{\delta} A , \qquad (1)$$

式(1)中n=4, F是法拉第常数, D是氧扩散系数, C是氧浓度, A是液滴与合金接触面积, δ 是氧

在液滴中的扩散层厚度.在不同浓度下,氧在 $MgCl_{P}$ 中的扩散系数 D和浓度 C可从已有的研究中获得^[13].根据式(1)人们建立了一种模型,以计算在球冠状液滴中氧溶解度降低的阴极总电流^[11].用这个模型计算 $MgCl_{P}$ 液滴初始浓度分别为 0.1,0.3,1.0 mol/L 时的阴极极限电流,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,初始浓度为 0.1 mol/L 时,在液滴 水分蒸发过程中,阴极极限电流逐渐增加,随后又很 快降低,降至 1.72 μ A 时保持不变.初始浓度为 0.3 mol/L 时,阴极极限电流缓慢增加,然后逐渐降低, 降至 0.8 μ A 时保持恒定.初始浓度为 1.0 mol/L 时,阴极极限电流逐渐降低,降至 0.24 μ A 时保持 恒定.这表明最终稳态阴极极限电流取决于初始浓 度.随着初始浓度升高,稳态阴极极限电流降低.这 与 Frankel 测试的 SS304 在 NaCl 溶液下的极化实 验结果是一致的^[8].

3.2 腐蚀过程中的电位变化

在液滴中的水蒸发过程中,不同初始浓度下电 位和阴极极限电流与腐蚀时间之间的关系如图 7 所 示.由图 7 可知,初始浓度为 0.1 mol/L 时,其阴极 极限电流达到最大值 17 μA 后,又很快下降.其电位



图 7 液滴水蒸发过程中,不同初始浓度的阴极极限电流和电位与腐蚀时间之间的关系

Fig.7 The relationship between cathodic limiting current ,potential and etching time during the evaporation process of MgCl₂ droplet with different initial concentrations

和阴极极限电流下降及达到稳定的时间与初始浓度 0.3 mol/L 和 1.0 mol/L 的情况基本相同,但阴极 极限电流大小取决于初始浓度.这说明在 MgCl²液 滴的水蒸发过程中,电位基线下降与阴极极限电流 下降是一致.

图 8 为 Evans 极化图,其规律是当腐蚀电流由 *i*corrl 降低到 *i*corr2 时,腐蚀电位由 *E*corrl 增加到 *E*corr2,此 时腐蚀停止扩展,因此较大的腐蚀电流将导致腐蚀 的扩展.



- **图 8** 在阴极控制下阳极反应对腐蚀电位影响的 Evans 极化图
- Fig.8 Evans diagram showing the effect of anodic process on the corrosion potential under cathodic control

在初始浓度为 1 mol/L 的条件下,当腐蚀发生时,电位缓慢升高后又突然降低,腐蚀生长的时间很短.这是因为腐蚀电位为 *E*cor²,腐蚀电流为 *i*cor² 时,腐蚀没有明显生长,而一旦孔蚀形成,腐蚀电流就会增加到 *i*cor¹,电位降至 *E*cor¹.对于孔蚀,高腐蚀电流 会使孔蚀钝化,因此电流缓慢降低,电位又升高到原 来水平.而另一种电位变化的形式,在电位突然降低后,又快速回复到初始值。在初始浓度为 1.0 mol/L 的条件下,虽然电位存在两种不同变化形式,但电位变化的持续时间均很短,因此并没有发生严重的腐蚀现象.

4 结 论

(1)在 MgCl² 液滴初始浓度为 0.1,0.3 mol/L 的条件下, MgCl²液滴对 1420Al-Li 合金板材的腐蚀 主要是丝状腐蚀.当初始浓度为 1.0 mol/L 时,主要 发生孔蚀.腐蚀速率随着初始浓度的增加而降低.

(2)与环境相对湿度达到平衡后,稳态阴极极限 电流随着 MgCl₂浓度的升高而降低. (3)沿一0.7~一0.8 VsHE电位基线,腐蚀生长 停止与开始时会导致电位快速增加而后迅速降低, 而腐蚀生长的时间与 MgCl² 液滴初始浓度及电位 变化频率有关.

参考文献:

- [1] EL-MAHDY G A, NISHIKATA A, TSURU T.AC impedance study on corrosion of 55% Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers [J].Corros Sci,2000, 42:1509.
- [2] NISHIKATA A, ICHIHARA Y, TSURU T. Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer [J]. Electrochim Acta, 1996, 41:1057.
- [3] CHENG Y L, ZHANG Z, CAO F H, et al. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers[J].Corros Sci, 2004, 46:1649.
- [4] VERACRUZ R P, NISHIKATA A, TSURU T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments [J].Corros Sci,1998,40:125.
- [5] SHI Y Y, ZHANG Z, SU J X, et al. Electrochemical noise study on 2024-T3 aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet-dry condition[J].Electrochim Acta,2006,51:4977.
- [6] DUBUISSON E, LAVIE P, DALARD F, et al. Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop [J]. Corros Sci, 2007, 49:910.
- [7] DUBUISSON E, LAVIE P, DALARD F, et al. Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet [J]. Electrochem Comm, 2006, 8:911.
- [8] GABRIELLI C, HUET F, KEDDAM M, et al. A review of the probabilistic aspects of localized corrosion [J]. Corrosion, 1990, 46: 266.
- [9] MAGAINO S, KAWAGUCHI A, HIRATA A, et al. Spectrum analysis of corrosion potential fluctuations for localized corrosion of type 304 stainless steel [J].Electrochem Soc, 1987, 134;2993.
- [10] JAFARZADEH K ,SHAHRABI T ,HADAVI S M M , et al .Morphological characterization of AA 5083-H321 aluminum alloy corrosion in NaCl solution under hydrodynamic conditions, Anti-Corros [J].Methods Mater, 2009, 56:35.
- [11] LI J F, MAIER B, FRANKEL G S. Corrosion of an Al-Mg-Si alloy under MgCl² solution droplets [J]. Corros

Sci,2011,53,2142.

[12] FRANKEL G S, STRATMANN M, ROHWERDER M, et al .Potential control under thin aqueous layers using a kelvin probe[J].Corrosion Science, 2007, 49(4): 2021-2036 .

Corrosion behavior of 1420Al-Li alloy under MgCl₂ solution drops

 $LI\ Chaoxing^{1,2}$, XU $\ Jing^1$, LI $\ Jinfeng^2$, DENG $\ Changguang^1$, CHEN $\ Hexing^1$

1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: The corrosion behaviors of 1420Al-Li alloy under 4 μ l MgCl² solution drops with initial concentration of 0.1~1.0mol/L were studied using a kelvin probe. The results showed that the filiform corrosion mainly occurred when adding the MgCl² drops with initial 0.1mol/L and 0.3mol/L concentration, and the Volta potential baseline was at the range of -0.7 to -0.8 V_{SHE}. The electric potential increased suddently and then decreased immediately, which could be associated with the filiform corrosion growth stop and initiation. In the case of 1.0mol/L initial concentration, the meta-stable pitting corrosion mostly appeared, and the electric potential exhibited a sudden decrease and then immediate recovery , which was associated with the initiation and re-passivation of meta-stable pits. After the MgCl² droplets reached the environmental relative humidity, the cathodic limiting current associated with oxygen reduction was decreased with increasing the initial MgCl² concentration and the corrosion rate was decreased.

Key words: 1420 Al-Li alloy; kelvin probe; corrosion; MgCl2 droplet

^[13] MAIER B, FRANKEL G S. Pitting corrosion of bare stainless steel 304 under chloride solution droplets[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157;C302.