

Al 2024-T3 合金局部腐蚀的扫描微电极研究*

邵敏华 付燕 胡融刚 林昌健

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 材料科学与工程系, 厦门 361005)

摘要 应用扫描微电极技术和扫描电子显微镜技术研究 Al 2024-T3 合金在 NaCl 溶液中开路状态下的局部腐蚀发生的早期过程。实验表明, 当 Al 合金浸入 NaCl 溶液, 其表面即刻发生局部微点腐蚀, 这些微点腐蚀与合金表面第二相颗粒密切相关, Al 合金表面第二相 Al_2CuMg 颗粒可表现为三种不同的腐蚀行为。

关键词: Al 2024-T3 合金, 局部腐蚀, 扫描微参比电极, 扫描电子显微镜

中图分类号: TG 172.4, O646

在含 Cl^- 的侵蚀性介质中, Al 2024-T3 合金易发生微点腐蚀。点蚀优先在富含 Cu 的金属间化合物颗粒(第二相)上或颗粒周围的基体上发生。因此, Cu 的不均匀分布是导致 Al 2024-T3 合金抗点蚀和应力腐蚀开裂能力降低的主要原因^[1-5]。

近年来, 许多具有空间分辨度的原位和非原位技术被用来研究金属间化合物颗粒对 Al 2024-T3 局部腐蚀的影响。如: 扫描电子显微镜 (SEM)^[2], 扫描隧道显微镜 (STM)^[6], 原子力显微镜 (AFM)^[7] 和 Kelvin 原子力显微镜 (KFM)^[8-9] 等。本文应用扫描微参比电极 (SMRE) 技术测量 Al 2024-T3 在 NaCl 溶液中点蚀早期的表面微区电位分布, 并用扫描电子显微镜和 X 射线能量散射谱 (EDS) 表征合金表面腐蚀形貌。

1 实验方法

样品为厦门航空公司提供的 Al 2024-T3 合金 (质量分数 (%)): 4.5Cu, 2.0Mg, 0.5Fe, 0.8Mn, 0.8Si。样品制成直径 8 mm, 高 3 mm 的圆柱体, 用环氧树脂封固在有机玻璃电极套中。样品经 300#, 600# 和 800# 砂纸逐级打磨后, 用 $1 \mu m$ Al_2O_3 粉抛光至镜面 (电镜实验用样品抛光至 $0.5 \mu m$)。用无水乙醇和去离子水超声波清洗后, 放在干燥器中备用。

应用本实验室自行研制的扫描微电极测定系统

测量电极表面微区电位分布。有关该系统的工作原理和操作步骤在有关文献^[10-11]中已有详述。扫描面积为 $2 mm \times 2 mm$ 。每 10 min 扫描一次。实验温度约为 $20 \text{ }^\circ C$ 。样品表面形貌和成分分析分别由 Philips XL30 扫描电子显微镜和 Phoenix 60S X 射线能量散射谱完成。

2 结果和讨论

2.1 电极表面电位分布测试

图 1 是 Al 2024-T3 合金在 $0.01 mol \cdot L^{-1} NaCl$ 溶液中随时间变化的电位分布图。在电位分布图上, 电位峰的高低代表微点腐蚀强度的大小。结果表明, 刚浸入溶液 (0 h) 时, Al 合金表面就已经发生了微点腐蚀 (图 1a)。但这些电位峰的高度都比较低, 最高为 1.2 mV。此后, 电位差随浸入时间的延长而上升, 说明局部腐蚀加剧。大约 2 h 后, 电位峰达到最大 2.9 mV (图 1b)。随后电位峰开始下降, 2.5 h 后, 电位达到一个比较稳定的值 2.4 mV (图 1c)。这个电位峰会保持相当长的一段时间 (在本实验中, 12 h 后电位峰仍不会有太大变化)。在整个实验过程中, 发现有些电位峰随着时间的延长而发展, 有些则消失或降低。表明微腐蚀点的数目和活性随时间变化。SMRE 的实验结果表明, 即使在开路电位状态下, 微点腐蚀就已经在 Al 合金表面发生。表

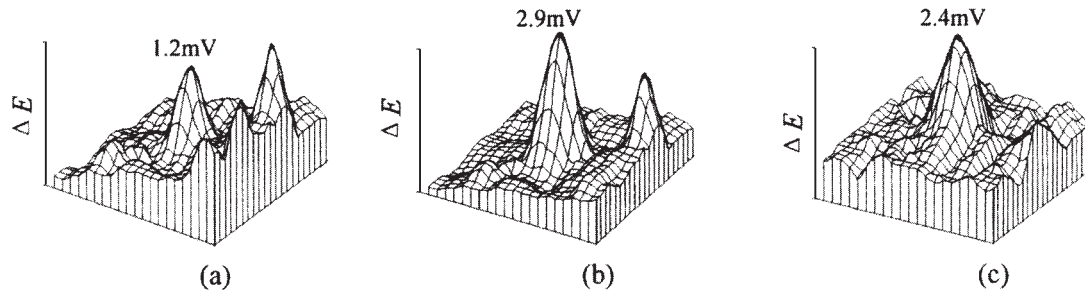


图1 Al 2024-T3 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 中开路状态下表面电位分布图

Fig. 1 SMRE images of Al 2024-T3 in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ at open-circuit potential and at different immersion time

a) 0 h, b) 2 h, c) 2.5 h

明合金表面存在优先腐蚀的活性点。这些活性点大部分和第二相颗粒有关。

我们已经研究了几种金属或合金的局部腐蚀早期发生、发展过程^[11-12]。结果表明,不同的材料具有不同的腐蚀特性。18/8 不锈钢在 NaCl 溶液中腐蚀点数目和活性随着时间延长而降低,约 2 h 后,所有的电位峰都消失了^[11]。和 18/8 不锈钢不同的是,Al 2024-T3 合金的腐蚀点随时间发展,并保持相当长时间的腐蚀活性。这表明其表面氧化膜比不锈钢的难钝化。这种差别主要归因于材料中是否含有 Cr。对于 18/8 不锈钢,一旦点蚀发生,Cr 就会从基体溶出,反应生成 Cr 的氧化物覆盖在腐蚀区。这层含 Cr 的氧化膜很好地抑制了局部腐蚀的进一步发展,起到了很好的自我修复作用。而 Al 2024-T3 中不含具有良好自我修复能力的元素,因而再钝化能力差。对 SiCp/Al 2024-T3 基复合材料的局部腐蚀早期过程的研究结果表明,加入 SiC 后,合金的耐点蚀性能降低^[12]。

2.2 扫描电镜实验

研究表明^[4],Al 2024-T3 中第二相颗粒主要有两类,一种是 Al-Cu-Mg (主要是 Al_2CuMg),另一种是 Al-Cu-Fe-Mn。Al 2024-T3 的微点腐蚀和这些颗粒密切相关,特别是 Al_2CuMg 颗粒(S 相)对 Al 2024-T3 的腐蚀行为影响尤为为大。S 相占第二相颗粒总数的 60%,而且其腐蚀行为极其复杂。目前,对与 S 相有关的局部腐蚀机理仍不太清楚。本文应用 SEM 观察到 S 相的三种腐蚀行为。

近几十年来,对于 Al_2CuMg 与 Al 合金基体活泼性的比较仍没有定论。在 NaCl 溶液中, Al_2CuMg

的开路电位比合金基体低 $300 \sim 400 \text{ mV}$ ^[13],这说明 S 相比基体更活泼。当合金处于 NaCl 等侵蚀性介质中时,S 相就和 Al 合金基体形成局部微电池,其中 S 相作为阳极,在这些微电池中,阴极(基体)的面积远远大于阳极(S 相),因而 S 相颗粒就会快速溶解,在相应的位置形成微点蚀坑。图 2 是在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 中浸泡 2 h 后样品表面的 SEM 图。可以看到,表面上出现了很多规则的点蚀坑。可以预料,这些点蚀坑是 Al_2CuMg 溶解后留下的。

尽管 S 相比 Al 合金基体具有更低的开路电位,在很多情况下,S 相却是作为阴极。图 3 中的 S 相颗粒没有溶解,颗粒周围的基体上反而发生了点蚀。这可能是由于 Al_2CuMg 发生去合金化造成的。表 1 列出了图 3 中的 Al_2CuMg 颗粒浸入 NaCl 溶液前后组成元素的质量分数变化情况(EDS 谱数据)。

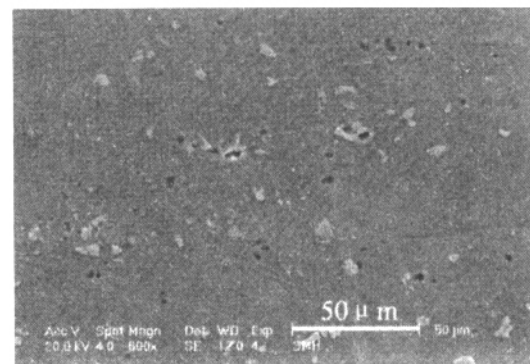
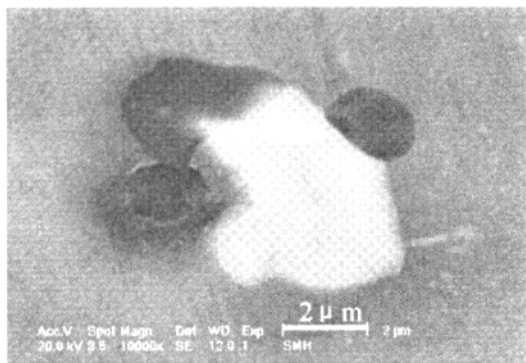


图2 Al 2024-T3 表面电镜图

Fig. 2 SEM image of Al 2024-T3 surface after immersion 2 h in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$

图3 Al₂CuMg 颗粒电镜图Fig. 3 SEM image of an Al₂CuMg particle after immersion 2 h in 0.01 mol · L⁻¹ NaCl表1 图3中 Al₂CuMg 颗粒的元素含量(w(%))Table 1 Composition of the Al₂CuMg particle showed in Fig. 3 (mass fraction)

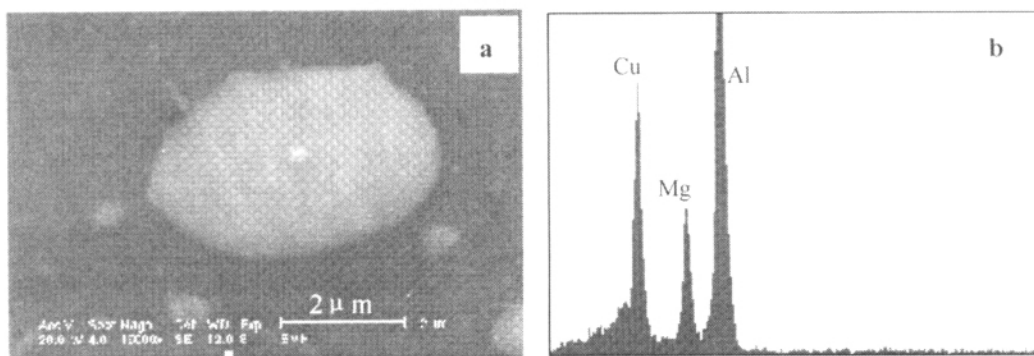
	W _{Cu}	W _{Mg}	W _{Al}
Before immersion	44.48	17.36	38.16
After immersion 2 h	53.02	1.51	45.47

在浸入 NaCl 之前, Mg 和 Cu 的质量分数分别为 17.36% 和 44.48%, 经 0.01 mol · L⁻¹ NaCl 腐蚀 2 h 后, Mg 的含量降至 1.51%, 而 Cu 升为 53.02%。在我们的实验条件下, 没有发现 S 相中 Al 的溶解。从 EDS 数据可知, 开始时 S 相颗粒比基体活泼, 但不是整个 S 相颗粒都溶解, 而是 Mg 优先从颗粒上溶解下来, 留下富含 Cu 的残留颗粒。这种残留颗

粒没有基体活泼, 将作为阴极, 使得其周围的 Al 合金基体发生溶解。这个实验现象和 Liao 等人^[3]的结论是一致的, 即所有的第二相颗粒, 不管其起始是作为阳极还是阴极, 最终都作为阴极加速合金基体的溶解。

除了以上两种腐蚀行为外, Al₂CuMg 颗粒还有另外一种腐蚀方式。在这种腐蚀情形中, 不管是 S 相颗粒还是其周围的合金基体都不会发生溶解。图 4 是一个 S 相颗粒在 0.01 mol · L⁻¹ NaCl 中浸泡 2 h 后的 SEM 图及 EDS 谱。从 SEM 图(图 4a)上没有看到明显的腐蚀。从 EDS 谱(图 4b)也可发现颗粒中 Mg 的含量没有降低, 说明没有发生 Mg 的选择性溶解。Frankle^[8]认为, 这可能是由于 S 相颗粒上形成了一层保护膜。这层膜在 NaCl 溶液中溶解非常缓慢, 保护了 Al₂CuMg 颗粒, 若将这层膜刮去, 则膜下的 S 相颗粒很快溶解。从 EDS 谱中没有发现 O 元素的存在, 表明这层膜不是氧化物膜。Mazurkiewicz^[14]认为这层膜的组成为 Al₈Mg₅。但是 Al₈Mg₅ 的形成过程和其结构还有待进一步证实。现有的研究结果还不能确定 Al₂CuMg 颗粒在何种条件下产生何种形式的腐蚀形态, 关于 Al₂CuMg 颗粒的局部腐蚀行为还需进一步深入研究。

如前所述, Al-Cu-Fe-Mn 型颗粒含量也比较大, 这类颗粒中 Cu 的含量不如 Al₂CuMg 的高(见图 5b), 但 Fe 和 Mn 比 Al 较不活泼, 这些颗粒在腐蚀过程中可成为阴极。SEM 实验表明, Al-Cu-Fe-Mn 颗粒周围基体的腐蚀不如 Al₂CuMg 严重。这主要是因为这些颗粒上覆盖了一层 Mn 或 Fe 的氧化物,

图4 Al₂CuMg 颗粒电镜图(a)及其 EDS 谱(b)Fig. 4 SEM image of an intact Al₂CuMg particle (a) and its corresponding EDS spectrum (b) after immersion 2 h in 0.01 mol · L⁻¹ NaCl

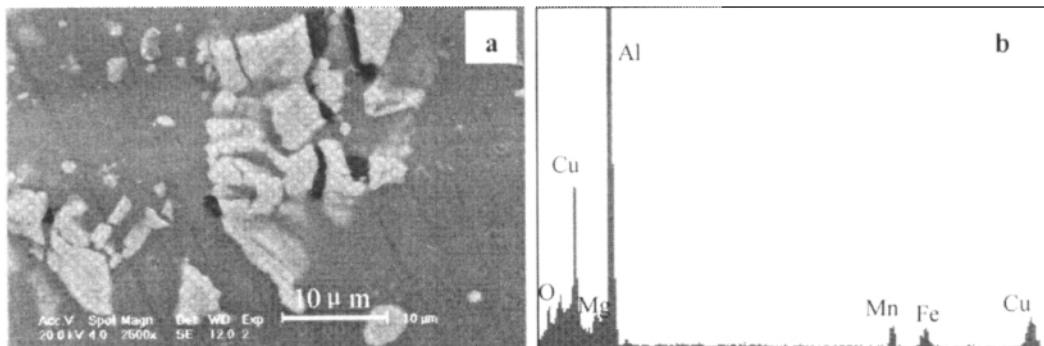


图 5 Al-Cu-Fe-Mn 颗粒电镜图(a)及其 EDS 谱(b)

Fig. 5 SEM image of Al-Cu-Fe-Mn particles (a) and corresponding EDS spectrum (b)

after Al 2024-T3 was exposed to $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl for 2 h

阻止了 O_2 和电子的传输,使阴极反应速率大大降低,因而颗粒周围的基体溶解缓慢.测试 EDS 谱有明显的 O 峰,也证明了这层氧化物膜的存在.

综上 SEM 和 SMRE 实验分析结果可得出一个结论: SMRE 电位分布图上的电位峰和 Al 2024-T3 表面微点腐蚀相对应.但从 SEM 图上观察到的微腐蚀点比电位分布图上的电位峰多得多,造成电位峰少的原因可能有以下几个.首先,为了尽量减小探针扫描对腐蚀过程的影响,就要减少扫描次数(本实验 10 min 扫描一次).而很多微腐蚀点活性期很短(有的不超过 1 min),因而不大可能检测到全部的腐蚀活性点.其次,有些大或强的电位峰很可能包含多个腐蚀点的电位峰,也就是说,在电位分布图上的一个电位峰很可能不仅仅代表一个微腐蚀点,而是包络了多个腐蚀点.

3 结 论

SMRE 技术可在一定的时间和空间分辨率上原位测量 Al 2024-T3 局部腐蚀发生早期过程的局部电位分布. SMRE 研究表明,当 Al 2024-T3 合金浸入 NaCl 溶液,表面立刻发生了点腐蚀,有些腐蚀活性点会随时间发展,约 2 h 后达到最大,2.5 h 后腐蚀速率保持相对稳定. SEM 实验证实,这些点腐

蚀绝大部分和第二相颗粒有关.在 NaCl 溶液中, Al_2CuMg 颗粒主要表现为三种腐蚀行为.

References

- 1 Suter T, Alkire R C. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: B36
- 2 Obispo H M, Murr L E, Arrowood R M, Trillo E A. *J. Mater. Sci.*, **2000**, **35**: 3479
- 3 Liao C M, Wei R P. *Electrochim. Acta.*, **1999**, **45**: 881
- 4 Buchheit R G, Grant R P, Hlava P F, Zender G L. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 2621
- 5 Buchheit R G. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**: 3994
- 6 Bhardwaj R C, Martin A G, Bockris J O'M. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**: 1050
- 7 Kowal K, Deluccia J, Josefowicz J Y, Laird C, Farrington G C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 2471
- 8 Schmutz P, Frankel G S. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 2285
- 9 Schmutz P, Frankel G S. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 2295
- 10 Lin C J. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 1985
[林昌健. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1985]
- 11 Lin C J, Tian Z W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1987**, **3**(5): 479
[林昌健, 田昭武. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1987**, **3**(5): 479]
- 12 Feng Z D, Lin C J, Lin J, Luo J L. *J. Mater. Sci.*, **1998**, **33**: 5637
- 13 Warner T J, Schmidt M P, Sommer F, Bellot D. *Z. Metallk.*, **1995**, **86**: 494
- 14 Mazurkiewicz B. *Corros. Sci.*, **1983**, **23**: 687

Localized Corrosion Study of Al 2024-T3 Alloy by Scanning Micro reference Electrode Technique*

Shao Min-Hua Fu Yan Hu Rong-Gang Lin Chang-Jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The scanning microreference electrode (SMRE) technique and scanning electron microscopy (SEM) were applied to investigate the localized corrosion in its early stage of Al 2024-T3 alloy. SMRE potential measurements revealed that localized corrosion occurred on the alloy surface immediately after the exposure to $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution at open-circuit potential, which was more negative than the pitting potential. The potential peaks developed with time and reached the maximum after 2 h exposure. Consequently, the heights of potential peaks would decrease and then maintained a stable value for a long time. SEM indicated the initial of localized corrosion was associated with the second phase particles, especially the Al_2CuMg (S phase). Three types of corrosion behavior of S phase were observed.

Keywords: Al 2024-T3 alloy, Localized corrosion, Scanning microreference electrode technique, Scanning electron microscopy