

5083 铝合金电化学反应性能影响因素研究

陈珊¹, 李国明¹, 常万顺^{1,2}, 陈学群¹

(1. 海军工程大学, 武汉 430033; 2. 武汉理工大学 华夏学院, 武汉 430022)

摘要: 采用动电位扫描及循环伏安试验方法, 研究了工作电极表面状态、Cl⁻浓度、pH值等因素对5083铝合金在质量分数为3.5%的NaCl溶液中电化学反应性能的影响。研究表明, 试样表面进行抛光后, 点蚀电位变正, 点蚀保护电位正移。随着Cl⁻浓度的降低, 点蚀电位 E_b 明显正移; 当Cl⁻浓度超过1%(质量分数)后, Cl⁻浓度对 E_b 的影响则不明显。溶液的pH值及其它阴离子的添加均会对5083铝合金点蚀电位及保护电位产生影响。

关键词: 5083 铝合金; 点蚀; 动电位和循环极化; 表面状态; pH值

中图分类号: TG172.3; TG174.3⁶ **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)01-0022-04

Research of Influential Factors on Electrochemical Behavior of AA5083

CHEN Shan¹, LI Guo-ming¹, CHANG Wan-shun^{1,2}, CHEN Xue-qun¹

(1. Navy Engineering University, Wuhan 430033, China;

2. School of Huaxia, Wuhan University of Technology, Wuhan 430022, China)

Abstract: The influential factors such as surface state of working electrode, the chloride concentration, and pH value on AA5083 electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution were investigated using potentiodynamic polarization and cyclic polarization experiment. The results showed that the E_{pit} and E_{cor} potentials shift to positive values when specimen surface is polished; E_b shift to positive significantly with decrease of chloride concentration; chloride concentration has little influence on E_b when the concentration exceeds 1.0%; pH and other ion concentration has influence on E_{pit} and E_p .

Key words: AA5083; pitting corrosion; potentiodynamic and cyclic polarization; surface state; pH value

5083 铝合金具有高抗蚀性、良好的可焊性和中等强度等特性, 常用于诸如舰艇、汽车和飞机板焊接件等领域^[1]。在大气环境中, 由于该合金表面容易生成致密的钝化膜, 所以耐蚀性优良。在 Cl⁻ 溶液中, LF(防锈铝合金)表面都容易发生点蚀^[2-3]。

Monica 等人^[4]深入研究了铝合金在 $w(\text{NaCl})=3\%$ 的溶液中的点蚀, 认为铝合金的保护电位与点蚀电位之间的电位差大小可以作为判断点蚀是否易诱发的判据。战广深等^[5]研究过在 NaCl 溶液中 Cl⁻ 浓度(质量分数, 全文同)和浸泡时间对铝合金表面膜阻抗的

收稿日期: 2012-08-24

基金项目: 海军工程大学基金项目(20100604000009)

作者简介: 陈珊(1977—), 女, 湖北荆州人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

影响,表面阻抗谱会随浓度和浸泡时间而变化。在5083 铝合金的点蚀机理、阴极保护电位范围以及5083 铝合金腐蚀的影响因素方面,有很多国内外研究者进行了研究^[6-10]。文中采用动电位扫描及循环伏安试验方法,研究了扫描速率、工作电极表面状态、Cl⁻浓度、pH值等因素对5083 铝合金电化学性能(主要为点蚀电位和点蚀保护电位)的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及制备

试验材料为轧制态5083 防锈铝合金,板厚为8 mm,试验材料的化学成分见表1。

表1 试验材料的化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical composition of AA5083

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
质量分数	0.50	0.40	0.10	0.60	4.50	0.08	0.25	余量

电化学腐蚀试验使用的铝合金为面积1 cm²(10 mm × 10 mm)的片状试样,引出导线用环氧树脂对样品进行封装。表面用砂纸逐级研磨至1200#,研究表面状态影响的试样处理还包括机械抛光和电解抛光。

试验介质采用w(NaCl)=3%的溶液。电化学腐蚀试验采用Princeton283 电化学测试系统,Pt片作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,试验中所提到的电位值均为相对于饱和甘汞电极的电位值。

1.2 试验方法

将试样磨光至1200#后,在pH值为8.5的去气w(NaCl)=3%溶液中进行循环伏安扫描,扫描速率为0.5 mV/s。

测试循环极化曲线时,采用先前试验确定的扫描速率先从稳定电位开始向正电位方向扫描,当电流密度达到1 mA/cm²时,以同样的扫描速率从当前电极电位回扫至阴极电位。分别按照上述试验方法测定5083 铝合金在不同电极表面状态下(电解抛光、机械抛光、磨至1200#)的极化曲线与循环伏安曲线,测定试样在不同Cl⁻浓度溶液中的循环伏安

曲线,以及在pH值为5~11的w(NaCl)=3%溶液中阴极极化和阳极极化曲线,并根据所测曲线来确定其点蚀电位和保护电位。

2 结果与讨论

2.1 电极表面状态对5083 铝合金电化学性能的影响

3种不同表面状态的5083 铝合金在人造海水中的循环伏安曲线如图1所示,根据图1得到3种表面状态下的5083 铝合金在人造海水中的点蚀电位 E_b 和保护电位 E_p 值,结果见表2。两种抛光方式对5083 铝合金在人造海水中钝化膜的击破电位没有明显影响,二者的 E_b 值相差不大,而砂纸磨光的样

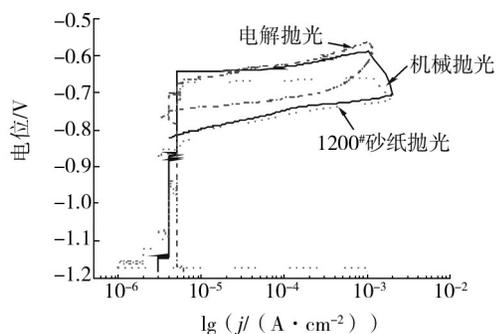


图1 电极表面状态对5083 铝合金电化学性能的影响

Fig. 1 Influence of electrode surface state on electrochemical performance of AA5083

表2 不同表面状态下5083 铝合金在人造海水中的 E_b 和 E_p 值

Table 2 E_b and E_p of AA5083 with different surface state in artificial sea water

表面状态	电解抛光	机械抛光	砂纸磨光
E_b/V	-0.640	-0.642	-0.668
E_p/V	-0.750	-0.822	-0.850

品 E_b 值则稍负,与抛光的样品相差约20 mV。

关于5083 铝合金试样表面抛光度对局部腐蚀诱发敏感性的影响有不同的研究结果^[4]。有研究发现,随着试样表面抛光度增加,5083 铝合金发生局部腐蚀的可能性增大,试样表面发生的局部碱腐蚀与表面所露出的阴极粒子数量有关。随着试样表

面粗糙度下降,所露出的阴极粒子数量增大,所以5083铝合金容易发生腐蚀。试样经过机械抛光后,表面粗糙度下降,阴极粒子数量增多。有的研究结果与上述研究相反,随着表面抛光度增大,发生局部腐蚀的可能性减小。

2.2 Cl⁻浓度对5083铝合金电化学性能的影响

5083铝合金在不同Cl⁻浓度溶液中的阳极极化曲线如图2所示,可以看出试样在各种浓度的Cl⁻水溶液中都能钝化。随着Cl⁻浓度增加,其对钝化膜的破坏作用增强,从Cl⁻浓度对 E_b 和 E_p 的影响可以看出,当Cl⁻浓度较低时,随着Cl⁻浓度的降低, E_b 明显正移;当Cl⁻浓度超过1%后,Cl⁻浓度对 E_b 的影响则不明显。Cl⁻浓度对 E_p 的影响与 E_b 相反,随着Cl⁻浓度增加, E_p 正移。综合起来可以看出,Cl⁻浓度越高, E_b 与 E_p 的差值越小,因此循环伏安曲线滞后环的面积越小,对已经形成的腐蚀孔保护电量也越小,即Cl⁻浓度升高,5083铝合金小孔腐蚀的敏感性减小。当Cl⁻浓度较低时,电极表面的吸附极不均匀,这时的吸附点较少,形成腐蚀孔后,电流密度达到1 mA/cm²进行回扫时腐蚀孔的腐蚀深度必然较

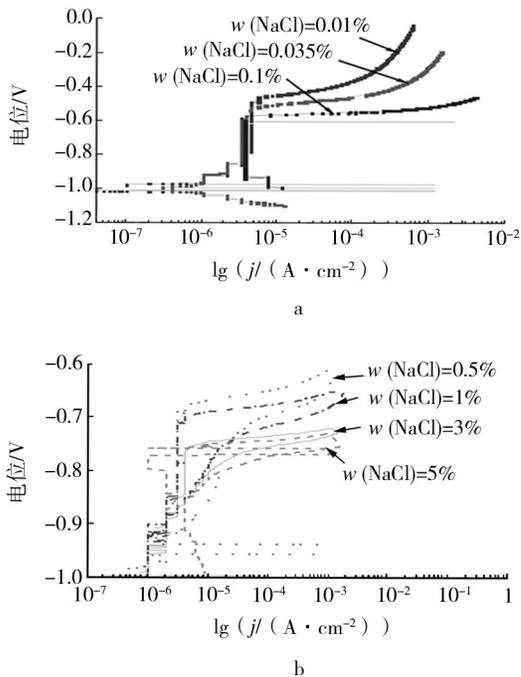


图2 5083铝合金在不同Cl⁻浓度溶液中的阳极极化曲线
Fig. 2 The anodic polarization curves of AA5083 in solutions with different Cl⁻ concentration

深,孔内酸化严重,因此回扫使得小孔重新钝化所需电量增多;Cl⁻浓度较高时,其在电极表面的吸附点较多,形成的点蚀孔就多,每个小孔较低Cl⁻浓度情况下的酸化程度必然要小得多,从而回扫时有利于腐蚀孔的重新修复,因此修复电量小。

2.3 pH值对5083铝合金电化学性能的影响

在pH值为5~11, w(NaCl)=3.5%的溶液中研究5083铝合金的阳极行为,如图3所示。结果表明,随着溶液pH值增加,铝合金的阳极维钝电流增大;当pH值达到11时,维钝电流密度已经达到100 μA/cm²以上,说明此时钝化膜的溶解速率很高,样品的腐蚀速率很大。当钝化膜破坏时,其主要表现为钝化膜的大面积击穿、溶解、破坏,此时表现出的应该是伪钝化行为。在pH值为5~10范围内,pH值对钝化膜击穿电位 E_b 的影响不大。在弱酸性范围内,当pH值为6时, E_p 值最正;在弱碱性范围内,当pH值在8.5~9时, E_p 值最负。由于铝为两性金属,在酸性和碱性环境中均会发生腐蚀。

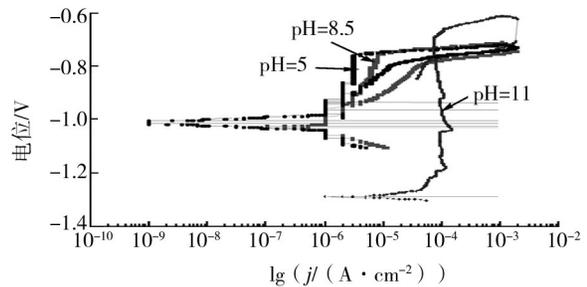


图3 pH值对5083铝合金在w(NaCl)=3.5%溶液中电化学性能的影响
Fig. 3 The influence of pH on the electrochemical behavior of AA5083

2.4 添加其它阴离子对5083铝合金电化学性能的影响

在接近中性的w(NaCl)=3.5%溶液中分别添加不同浓度的Na₂SO₄, KBr, NaHCO₃, H₃BO₃, NaF,测得5083铝合金的循环伏安曲线如图4所示。可以看到,添加NaF和NaHCO₃对5083铝合金阳极行为的影响最大,不同阴离子对 E_b , E_p 的影响结果见表3。可以看到,除HCO₃⁻使 E_b , E_p 明显升高外,其它阴离子产生的影响较小,这主要是由于HCO₃⁻的加

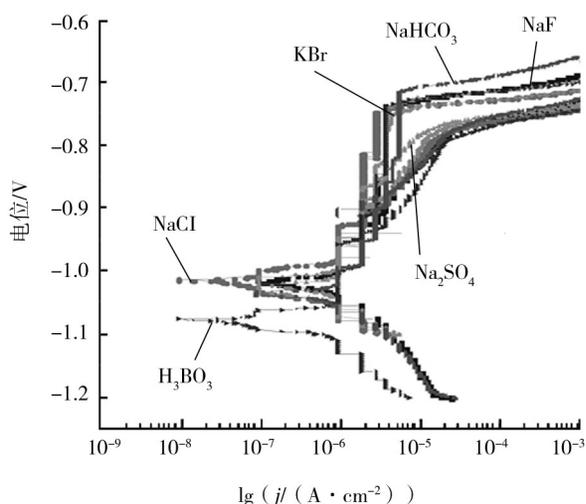


图4 5083 铝合金在添加其它阴离子的 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 溶液中循环伏安曲线

Fig. 4 The cyclic polarization curve of AA5083 in $w(\text{NaCl})=3.5\%$ solutions with other different anions

表3 其它阴离子对5083 铝合金在 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 溶液中 E_b , E_p 的影响

Table 3 The influence of other anions on E_b and E_p of AA5083 in $w(\text{NaCl})=3.5\%$ solution

阴离子	SO_4^{2-}	Br^-	HCO_3^-	BO_3^{3-}	F^-	空白
浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	28.87	0.84	2.38	0.44	0.72	
E_b/V	-0.738	-0.749	-0.711	-0.735	-0.73	-0.74
E_p/V	-0.915	-0.918	-0.879	-0.940	-0.927	-0.920

入使溶液 pH 值升高。

3 结论

1) 试样表面状态也会对 5083 铝合金电化学性能产生影响,试样表面抛光后,点蚀电位变正,点蚀

保护电位也正移。

2) 随着溶液 Cl⁻ 浓度的降低, E_b 明显正移;当 Cl⁻ 浓度超过 1% 后, Cl⁻ 浓度对 E_b 的影响则不明显。

3) 溶液的 pH 值及其它阴离子的添加均会对 5083 铝合金的点蚀电位及保护电位产生影响。

参考文献:

- [1] 王珏. 船舶用铝合金材料[J]. 轻金属, 1994(6): 35—40.
- [2] SZKLARSKA Smialowska Z. Pitting Corrosion of Aluminum [J]. Corros Sci, 1999, 41(7): 1743—1767.
- [3] 文邦伟, 李继红. 铝及铝合金在热带海洋地区大气腐蚀 [J]. 表面技术, 2004, 33(6): 21—23.
- [4] MONICA Trueba, STEFANO P Trasatti. Study of Al Alloy Corrosion in Neutral NaCl by the Pitting Scan Technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(3): 523—533.
- [5] 战广深, 文继红. NaCl 溶液中铝合金表面膜的交流阻抗研究[J]. 表面技术, 1995, 24(5): 17—20.
- [6] ABALLE A, BETHENCOURT M, BOTANA F J, et al. Influence of the Degree of Polishing Alloy AA 5083 on Its Behaviour against Localised Alkaline Corrosion[J]. Corros Sci, 2004, 46(8): 1909—1920.
- [7] 杨铁军, 李国明, 陈珊, 等. 船用铝合金点蚀及阴极保护研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 88—91.
- [8] 彭文才, 侯健, 郭为民, 等. 温度和溶解氧对 5083 铝合金海水腐蚀性的影响[J]. 装备环境工程, 2010, 7(3): 22—26.
- [9] YASAKAU Kiryl A, ZHELUDKEVICH Mikhail L, LAMA-KA Sviatlana V, et al. Role of Intermetallic Phases in Localized Corrosion of AA5083[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(27): 7651—7659.
- [10] 王洪仁, 吴建华, 王均涛, 等. 5083 铝合金在海水中的腐蚀电化学行为及活性氯影响研究[J]. 电化学, 2003, 9(1): 60—65.

(上接第 12 页)

- [1] Grained Copper[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 410/411: 457—461.
- [2] 刘治国, 边若鹏, 蔡增杰. 机场环境下飞机 LY12CZ 结构腐蚀损伤预测方法研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 12—18.
- [3] 陈群志, 崔常京, 孙祚东, 等. LY12CZ 铝合金腐蚀损伤的概率分布及其变化规律[J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 31—35.

- [4] 刘治国, 叶彬, 穆志韬. 铝锂合金加速腐蚀损伤概率分布规律研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 28—35.
- [5] 吴必胜. 铸造铝镁合金疲劳与失效行为的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2005.
- [6] DIMATTEO N D. ASM Handbook: Fatigue and Fracture[K]. USA: ASM International, 2001: 148—152.
- [7] 吕胜利, 张有宏, 吕国志. 铝合金结构腐蚀损伤研究与评价[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2009: 108—110.