

铝的点蚀行为

徐丽新 胡津 耿林 姚忠凯

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

文 摘 综述了近十几年来,在铝的点蚀行为方面的一些突破性成就,对铝的亚稳点蚀、稳定点蚀及点蚀化学机制等方面的研究进行了评述。详细论述了在对铝的亚稳点蚀的研究中从定性描述发展到定量研究所取得的重大进展。对如何通过研究铝的点蚀扩展动力学来预测点蚀扩展行为,同时对钝化膜的半导体性能、电子性能进行了概述。

关键词 点蚀,铝,钝化

Pitting Behavior of Aluminum

Xu Lixin Hu Jin Geng Lin Yao Zhongkai

(College of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract Some distinguish achievements in study of pitting behavior of aluminum in the past decade are reviewed. Metastable pitting, stable pitting and pitting chemistry of aluminum is presented with focus on great progress from qualitative description to quantitative studies in metastable pitting. How to predict the pit growth behavior by introducing pit growth kinetics is summarized, and some properties of passive film, such as semi conductive and electronic properties, are also discussed.

Key words Pitting, Aluminum, Passivity

1 前言

长期以来,铝合金在宇航、汽车制造及其它民用领域都得到了广泛的应用^[1]。随着科技进步和高新技术的开发与应用,对材料综合性能的要求日益提高,对铝合金的研究也发展到了一个新阶段,如新型铝合金材料——Al-Li合金已成为兵器工业中最具潜力的新型金属结构材料^[2],因此铝合金的局部腐蚀问题再次受到人们的关注。本文主要论述铝和铝合金的钝化与点蚀。有人认为阳极钝化膜可能控制基体金属的耐蚀性。不同的因素对其他金属和合金点蚀的影响与对铝和铝合金点蚀的影响相同,且现有对铝和铝合金在卤化物环境中点蚀的发生机制的假说同样适用于其他的金属与合金。

2 亚稳点蚀与稳定点蚀

点蚀的形成过程可分为四个阶段:(1)在钝化膜上以及钝化膜或固溶体边缘萌生点蚀;(2)在钝化膜内萌生点蚀,此时看不到钝化膜内有微观变化;(3)所谓的亚稳点蚀阶段,在临界点蚀电位以下,亚稳点蚀在短时间内萌生并扩展进而发生再钝化(这是点蚀的一个过渡阶段);(4)临界点蚀电位以上,稳定点蚀扩展阶段。

许多年来,有大量的文章论述了稳定点蚀的扩展,但直到30年前,亚稳点蚀才首次被定性描述,而相关的定量研究直到20世纪80年代才被报道^[3]。对于前两个阶段,我们知之甚少,在这两个阶段里,由于Cl⁻与氧化膜发生反应,引起膜的破裂。人们

收稿日期:2001-07-03

徐丽新,1977年出生,硕士研究生,主要从事复合材料的腐蚀行为研究工作

宇航材料工艺 2002年 第2期

— 21 —

发现:在氯化物溶液中,对于不同的金属和合金的阳极极化曲线,于点蚀电位以下存在电流振荡和一恒定电位^[4]。电流振荡是由于微小尺寸蚀坑的不断形成与再钝化造成的。在亚稳点蚀的研究中,最重要的问题就是:亚稳点蚀形成的过程以及亚稳点蚀向稳定点蚀转化过程中受哪些因素影响。Williams 等人^[5]在对钢的亚稳点蚀研究中,建立了判断亚稳点蚀的标准,也就是点蚀稳定扩展要求 I_{pit}/r_{pit} 必须大于 $4 \times 10^{-2} \text{ A/cm}$, I_{pit} 是蚀坑内的电流, r_{pit} 是蚀坑半径,低于这个值,发生的就是亚稳点蚀。这个标准同样适用于铝合金。纯铝的点蚀数目,在浓度不变的氯化物溶液中,随阳极电压的增大(点蚀电压以下)而增多,在电位不变时,随氯化物浓度的增大而增多。背景电流也随氯化物浓度和电压的增大而增加。随着 Cl^- 浓度的增大,电流峰值增大,亚稳点蚀形核速率也增大;电压增加时,也会出现同样的趋势。亚稳点蚀的明显特征是:电流密度为 $0.1 \text{ A/cm}^2 \sim 10 \text{ A/cm}^2$, 蚀坑半径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ 。Scully^[6] 在研究了 Al-Cu 薄膜在稀 HF 溶液中的亚稳点蚀后,认为在开路电位下,亚稳点蚀受阴极控制; Buzza 和 Alkire^[7] 实验证明了点蚀稳定性取决于蚀坑尺寸以及在开路电位下及外加电压下的时间。这些结果说明在某一特定外加电压下,若要保持蚀坑是活性的,则蚀坑附近区域氯化物溶液浓度必须超过某一临界值。显然,一个蚀坑若处于活性状态,则会扩展。Galvele^[8] 认为,点蚀(个别除外)只在氯化物溶液中发生,因此对于点蚀扩展必须有酸性环境和氯离子存在,而 pH 值与氯化物浓度有关(当氯化物浓度较高时, pH 值较低)。普遍认为,对于稳定的点蚀扩展,一个必要条件是在蚀坑底部存在盐膜。盐膜的存在是由于蚀坑内的高溶解度及随后的酸化所致,氯化物盐膜只在强酸溶液中稳定。

3 点蚀扩展

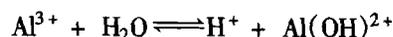
从实际角度出发,对点蚀扩展的预测工作十分重要而且必要,因此为了建立点蚀扩展的动力学,人们已经进行了大量的工作,包括各种不同形式的实验:自然发生和人为形成的点蚀;针对钢铁材料进行的大量实验^[4] 测量了在开路电位和外加电压等不同条件下的点蚀扩展行为,除了建立蚀坑的深度和半径的关系公式,还得出蚀坑数目是关于时间的函数。

— 22 —

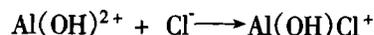
Hunkeler 和 Boehl^[9] 测量了恒定电压下,在氯化物溶液和含有不同阴离子的氯化物溶液中,点蚀穿透不同厚度铝箔所需要的时间。他们发现点蚀扩展是由电阻控制的,这是因为点蚀扩展的速度与整体电解质的电导率有关。蚀坑的深度与点蚀电流一样,也是时间的函数 ($d = t^{1/2}$, $I = t^{-1/2}$), 在研究人为形成点蚀时,获得了相似的关系: $d = t^{0.45}$, $I = t^{-0.48}$ 。实验结果表明:蚀坑半径(半球状蚀坑)或深度与时间方根成正比,点蚀电流密度与时间方根成反比,这与扩散和电阻控制下的点蚀扩展速率相符合。在 Buzza 和 Alkire 所进行的实验中,通过激光脉冲促使点蚀发生,他们发现点蚀扩展速率与外加电压(外加电压分别为 -0.7 V 、 -0.54 V) 无关,因此他们得出结论:点蚀扩展是受扩散控制的,这两个不一致的结果可能是由于不同的实验条件造成的。有趣的是,在点蚀扩展的初期就发现有点蚀电流。Frankel^[10] 等人在恒定电压下,通过视频控制点蚀扩展来研究在铝的薄膜中二维蚀坑的长大。他们把点蚀坑的腐蚀速率转化为电流时发现,在高电压下,电流密度很高,与电压成线性增长,且达到一个极限值。

4 点蚀的化学机制

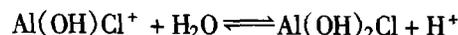
有许多资料证明,在铝的蚀坑内有盐层,如果在点蚀形核以及点蚀扩展的初期都没有盐层,那么在点蚀扩展的后期一定有。如 Vijb^[11] 所说,对于 Mg、Zn、Al、Fe 和 Ni 这类可以发生点蚀的金属,在蚀坑内,溶解产物 MeCl_2 形成固体盐,普遍认为,盐膜能够使点蚀稳定,然而有关盐层的成分还不十分清楚。根据 Foley 和 Nguyen^[12] 的研究表明,在氯化物的水溶液中,铝在溶解过程中将出现 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 两种化合物,发生下列反应,裸露的 Al 表面快速电离, Al^{3+} 快速水解。



Al 的氢氧化物与氯化物反应



且随后与水发生反应形成酸性体系



Kai P. Wong 等人^[13] 利用冷却的方法,测得纯铝蚀坑中的溶液 pH 值在 3~4 之间,而整体溶液的 pH 值为 11。然而 Kaesche^[14] 发现,蚀坑里的 pH 为 2,丝状腐蚀的活性位置处的 pH 值为 1,在模拟夹杂原子

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

和裂缝中的 pH 为 3。Alavi 和 Cottis^[15] 利用 7475—T651 合金在 0.6M NaCl 溶液中研究模拟的裂缝状态,他们测出在缝隙的某些部位 pH 为 3~4,但在深部 pH 为 8。这种碱性 pH 可能是由于在长的裂缝中,阴极和阳极反应都发生。

几个研究者测定了在通风的氯化物溶液中金属间化合物附近的局部 pH 值。Park 等人^[16] 直接测定了 AlFe 金属间化合物周围的 pH,他发现在夹杂物周围的蚀坑中的溶液呈碱性;AlFe 作为阴极发生氧的还原反应,阴极产生氢氧根离子,可以溶解铝。Rynders 等人^[17] 使用原位原子力显微技术研究了 AlFe₃ 夹杂的腐蚀。他们发现在夹杂物周围形成环形蚀坑,半径尺寸比深度尺寸大一个数量级。当对水溶液减少的区域施加阴极过电压时,能加速溶解过程。他们认为,富集阴离子的夹杂物作为阴极发生氧的还原反应,使局部 pH 升高,促使点蚀发生。Nisancivlyu 等人^[18] 第一个提出了 AlFe₃ 粒子附近铝的溶解是局部碱化的结果,这种碱化作用可能在其他的阴极粒子附近也有发生。在 AlFe₃ 粒子周围,可以出现碱性蚀坑,然而该文献中却没有提供有效的数据加以证明。碱性蚀坑是在点蚀电位以下形成的,并发生再钝化,但是再钝化膜很容易破裂,趋向于点蚀形核,这种说法是否正确还有待进一步的实验来证明。朱祖芳^[19] 在论述铝合金点蚀行为时,阐明基于阴极相理论,铝合金中的 CuAl₂、游离 Si、Al-Fe-Si 化合物以及镶嵌着作为润滑剂的非金属夹杂物如石墨等质点都是阴极相。

5 氯离子与钝化膜之间的反应

为了研究氯化物离子与钝化膜之间的反应,例如,氯化物离子被吸收在铝氧化膜上或进入到氧化膜内部,使用了不同的分析技术。诸如自动射线照相技术、SIMS 和 X 射线光电子谱仪,这样的分析技术表明铝氧化膜对 Cl⁻ 的吸附在开路电压和外加电压下是相同的。金属表面不均匀,含有一定数量缺陷且各个位置的吸附能也不同,因此氯化物离子的吸附由局部状态决定。

在腐蚀铝时,用 Cl₃₆ 作为放射性示踪物,测绘了等温吸附线,被吸附氯化物的数量是氯化物浓度与时间的函数,方程如下:

$$\log w_{\text{Cl}} = 0.64[\log(\text{Cl}) + \log t] - 7.8$$

式中, w_{Cl} 为氯化物的浓度, (Cl) 为氯离子的摩尔倒

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

数。

氯化物吸附量随电位的增大而呈线性增长。硝酸盐或硫酸盐的加入可延缓但不能阻止氯化物的吸附,延缓时间的对数是氯化物浓度的对数与防腐剂种类的函数。由此得出结论:铝的腐蚀表面由于不同的吸附性能使吸附位置不同,这些位置中只有一小部分是活性的,可发生点蚀。这些结果表明,对于氯化物浓度并不存在一个门槛值导致在其之下点蚀不能发生。同样防腐剂的存在也只能延缓而不能防止点蚀的发生。

利用 XPS 方法, Angustynski^[20] 发现:在更负的电压下,氧化膜中存在大量氯化物。在高温时 Cl⁻ 的吸附增强,这可能是由于此时钝化膜的空隙增多引起的。

6 钝化膜的电子性能

液体环境中,大多数金属和合金的氧化膜都表现出半导体性质。研究钢铁的半导体性能的文章很多,但讨论铝钝化膜电子性能的却很少。钝化膜的半导体性能随环境与材料的不同而不同。例如,热处理工艺不同,不锈钢的钝化膜表现出 P 或 n 型缺陷半导体。在较高的电解温度下,304 不锈钢的氧化膜主要为 n 型半导体^[21]。当施加较高阳极电压时,空间电荷区发生转换,使得 n 型半导体转变为 P 型,P 型转变为 n 型^[22],n 型膜的蚀坑数目比 P 型膜的要多。

几位研究者使用 AC 阻抗和光电子化学技术研究了氧化物的半导体性能,他们希望能把氧化膜的固有性能与点蚀敏感性联系起来。光效应很容易与钝化膜的半导体性能联系起来,在表面附近的载流子浓度由于光照而增大。当 Ni 氧化物(P 型)被光照时,击穿电压和点蚀数目明显增大,同时点蚀电位也增大。Fe 也有类似的现象发生。Morach 等人^[23] 发现具有较少局部状态的材料有更好的耐局部腐蚀性能。

整块的 Al₂O₃ 是能隙为 8 eV~9 eV 的绝缘体,但铝的氧化膜的能隙却是约 3 eV。Menezes 等人^[24] 测量了在氯化物、钼酸盐和亚硫酸盐溶液中,对纯 Al、AA7075 和 AA3003 施加电压产生的光子流,发现平滑键位能取决于电解液,且随着点蚀敏感性的增强而增大,这可能与氧化物的缺陷结构有关。

电子组织结构对点蚀的影响可以用点蚀缺陷模

— 23 —

型来解释^[25],这个模型假定氯化物离子通过占据阴离子空位进入钝化膜,结果导致阴离子空位的减少和阳离子空位的增加。当阳离子空位开始在金属表面堆积时,钝化膜开始破裂。

7 结束语

对于铝点蚀行为的研究已取得了一定的成果,但还存在着一些问题。如目前通过研究已经建立了亚稳点蚀的判断标准,但对于亚稳点蚀形成过程以及亚稳点蚀向稳定点蚀转化过程中受哪些因素影响等问题仍悬而未决;钝化膜所具有的半导体性能对点蚀发生有何影响;蚀坑中盐层的析出所必需的时间等问题的研究还需做进一步深入细致的工作。为了扩大铝在实际生产、生活中的应用,进一步全面深入研究铝的点蚀发生机制,还有很多工作有待我们去研究和探讨。

参考文献

- 1 熊柏青. 喷射成形工艺的现状与发展. 稀有金属材料, 1999; 23 (6): 427
- 2 董明. Al-Li 合金及其应用前景. 材料开发与应用, 2000; (1): 21 ~ 23
- 3 Frankel G S, Stockert L, Humkeler F, Bohni H. Metastable pitting of stainless steel. Corrosion., 1987; (43): 429
- 4 Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals. In: NACE, 1986: 281 ~ 347
- 5 Williams D E, Stewart J, Balkwill P H, Frankel G S, Newman R C et al. Proceeding symposium critical factors in localized corrosion. The Electrochem. Soc., 1992; (9): 36
- 6 Scully J R, Frankel G S, Newman R C et al. Proceeding of the symposium on critical factors in localized corrosion. The Electrochem. Soc., 1992; (9): 144
- 7 Buzza D W, Alkire R C. Growth of corrosion pits on pure aluminium in 1M NaCl. J. Electrochem. Soc., 1995; (142): 1 104
- 8 Galvele J R. Transport processed and the mechanism of pitting of metals. J. Electrochem. Soc., 1976; (123): 464
- 9 Hunkeler F, Bohni H. Determination of pit growth rates on aluminium using a metal foil technique. Corrosion., 1981; (37): 645
- 10 Frankel G S. The growth of 2-D pits in thin film aluminium. Corr. Sci., 1990; (30): 1 203
- 11 Vijn A K. The pitting of metals: the case of titanium. Corr. Sci., 1973; (13): 805
- 12 Foley R, Nguyen N. The chemical nature of aluminum corrosion. J. Electrochem. Soc., 1982; (129): 464
- 13 Wong K P, Alkire R C. Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. J. Electrochem. Soc., 1990; (137): 3 010
- 14 Kaesche H. Localized corrosion. In: Staehle R, Brown B, Kruger J, Agrawal A eds. NACE, Houston, Texas, 1974: 516
- 15 Alavi A, Cottis R A. The determination of pH, potential and chloride concentration in corroding crevices on 304 stainless steel and 7475 aluminium alloy. Corr. Sci., 1987; (27): 443
- 16 Park J O, Paik C H, Alkire R C. Critical factors in localized corrosion II. In: Natishan P M, Kelly R C, Frankel G S, Newman R C eds. The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1996: 218
- 17 Rynders M R, Paik C H, Alkire R C. Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions. J. Electrochem. Soc., 1994; (141): 1 439
- 18 Nisancioglu K, Davanger K J, Strandmyr O. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron. J. Electrochem. Soc., 1990; (137): 69
- 19 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用. 化学工业出版社, 1995: 10
- 20 Augustynski J, Frankenthal R P, Kruger J eds. In: Proceedings of the fourth international symposium on passivity. The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1978: 997
- 21 Bianchi G, Cerquetti A, Mazza F, Torchio S. Electronic properties of oxide films and pitting susceptibility of type 304 stainless steel. Corr. Sci., 1972; (12): 495
- 22 Morrison R. Electrochemistry and Semiconductor and Oxidized Metals Electrodes. New York: Plenum Press, 1980
- 23 Morach P, Schmuki P, Nohni H. In: Proceedings of the fourth international symposium on electrochemical methods in corrosion research. The Electrochem. Soc., Helsinki, 1991: 69 ~ 77
- 24 Menezes S, Haak R, Hagen G, Kendig M. Photoelectrochemical characterization of corrosion inhibiting oxide films on aluminum and its alloys. J. Electrochem. Soc., 1989; (136): 1 884
- 25 Chao C Y, Lin L F, MacDonald D D. A point defect model for anodic passive films. J. Electrochem. Soc., 1981; (128): 1 187 ~ 1 194

(编辑 李洪泉)