

铁和铈对铝在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的影响*

Effects of Fe and Ce on Corrosion Behaviors of Aluminum in 3.5% NaCl Solution

陈红梅^{1**}, 范常有¹, 赵茂密¹, 钟夏平²

CHEN Hong-mei¹, FAN Chang-you¹, ZHAO Mao-mi¹, ZHONG Xia-ping²

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西科学院, 广西南宁 530007)

(1. College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:采用高频熔炼方法制备 Al-Fe-Ce 合金,通过 X 射线衍射仪、金相显微镜、电化学工作站等对制备的合金结构、动电位线性扫描极化曲线、浸泡与电化学腐蚀前后表面形貌的变化进行研究,并分析 Al-Fe-Ce 合金在浓度为 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀性能。结果表明:在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀,Cl⁻ 致使铝合金容易发生点蚀;稀土 Ce 的加入能够改善合金微观结构,细化晶粒,减弱 Cl⁻ 离子对点蚀的影响;合金中 Ce 的存在能够降低 Fe 对合金腐蚀性能的伤害作用。

关键词:合金 铝-铁-铈 电化学 腐蚀行为

中图分类号:TG172 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2011)02-0153-05

Abstract: Al-Fe-Ce alloys were prepared by high-frequency melting. The structure of alloys, potentiodynamic linear polarization curve, and the changes of the surface morphology after immersion and electrochemical corrosion were investigated by X-ray diffraction, metallurgical microscope, and electrochemical analysis. The corrosion characteristic of Al-Fe-Ce alloys in 3.5% NaCl solution was systematically analyzed. The results indicate that the addition of rare earth Ce in aluminum can refine the microstructure of alloy, and reduce the harmful effects of Cl⁻ ions on pitting corrosion resistance. Furthermore, the addition of Ce in aluminum alloys can eliminate the damage of Fe to the corrosion resistance of alloys.

Key words: alloys, Al-Fe-Ce, electrochemistry, corrosion behavior

铝及其合金,由于具有许多优异的特性,如密度轻、导电性好、耐腐蚀等,被广泛地应用于各种领域。对于纯铝,导电性和耐腐蚀性优于其合金,被大量应用于电气等行业,有关其耐腐蚀性能已有较多研究^[1~3]。然而,由于纯铝结构强度低,生产上大量使用的是铝合金,常用铝合金中主要含有 Cu、Mg、Si、Zn、Mn 等合金元素^[4],通过不同的加工和热处理工艺,使合金得到强化,同时又对其耐腐蚀性能造成一定影响^[5~7]。

对于纯铝和铝合金,铁是影响腐蚀性能有害元素^[8,9],但是铁的存又能提高铝合金的强度。在工业纯铝的生产中,不可避免地会引入 Fe 杂质,因此,全面研究 Fe 对铝及其合金腐蚀性能的影响,成为当前的一个重要课题。

大量研究表明,铝及其合金在大气及酸性环境下具有较强的耐蚀性能^[10],然而,当铝及铝合金在含 Cl⁻ 的环境中,容易发生点蚀,使材料遭到破坏^[11,12],这主要是由于活性 Cl⁻ 的渗入改变了表面氧化膜的结构,破坏了钝化膜,同时 Cl⁻ 进一步进入晶格中代替膜中水分子、O²⁻ 或 OH⁻,而且占据了它们的位置,使电极反应的活化能降低,从而加速金属的阳极溶解。稀土元素由于其独特的核外电子排布,在冶金、材料等领域中具有独特的作用:可以改善合金组织、净化合金液、增强合金耐蚀性、提高合金室温及高

收稿日期:2010-10-08

修回日期:2011-03-25

作者简介:陈红梅(1973-),女,副教授,主要从事金属功能材料研究。

*国家自然科学基金项目(50761002)、广西青年基金项目(0832007)和广西研究生教育创新计划项目(105930903079)资助。

**通讯作者。

温力学性能等,其在铝合金中的应用也得到广泛研究^[13,14]。稀土 Ce 的添加有利于合金表面形成铈氧化膜,同时与溶液中 Cl^- 相互作用,从而起到降低点蚀机率,增强合金耐腐蚀性能^[15,16]。

本文通过 Fe、Ce 的添加对纯铝在 Cl^- 存在环境下的耐腐蚀性能影响进行研究。由于 Fe 是铝合金中的有害元素, Cl^- 的存在使得合金容易发生点蚀;而稀土 Ce 能使合金起到变质、净化和提高耐蚀性等多种效果。本实验采用在纯铝中引入 Fe、Ce 两种元素,通过对其在 3.5% NaCl 溶液中浸泡及电化学实验结果,来分析两种元素对其耐腐蚀性能的综合影响,以起到降低工业纯铝及铝合金的生产成本,提高合金性能的目的。

1 实验方法

Al-Fe-Ce 合金的制备过程为:用纯度分别为 Al(99.99%)、Fe(99.99%)和 Ce(99.5%),按所需名义成分配比后,真空密封于石英玻璃管中,用高频感应炉熔炼得到合金制备 Al-Ce-2Fe 和 Al-10Ce-10Fe 合金,对于 Al-0.2Ce-2Fe 合金,由于 Ce 含量较少,首先在 Ar 气保护的自耗真空电弧炉中制备 Al-10Ce(at.%)中间合金,试样反复熔炼 4 次,使混合均匀,再由 Al-Ce 与 Al、Fe 配比后真空封样于石英玻璃管中经高频感应熔炼来制备。所得试样结构用日本理学 X 射线衍射仪(Rigaku-1350)进行分析,采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.1542\text{nm}$)。电化学测试样品是将制备的合金采用环氧树脂密封,留下一个工作面,用 1200 号金相砂纸打磨,再用 $2.5\mu\text{m}$ 金刚石研磨膏抛光。用 XJZ-6 型金相显微镜对不同浸泡时间试样的表面形貌进行分析。电化学性能测试在美国 Gamry 电化学工作站(PCI4/750)上进行,采用线性扫描法测试动电位极化曲线,扫描速度为 1.0mV/s ,扫描电压从 -1.5V 开始,腐蚀液是浓度为 3.5% NaCl 溶液,所用试剂为分析纯,蒸馏水配制,未经除氧。最后对电化学腐蚀后表面形貌进行金相分析。

2 结果与分析

2.1 XRD 结果分析

少量 Ce 的加入(0.2at.%) ,由图 1 XRD 图谱看不出其存在的证据;当含量较多(2at.%)时,则形成了 Al_3Ce 金属间化合物;Al-10Fe-10Ce 中存在 Al 固溶相与 Al_3Ce 、 Al_4Ce 和 FeAl_3 二元相。此外,没有发现三元相以及 Fe 与 Ce 二元相存在的证据,说明该合金中只有 Al、Ce 固溶相与 Al-Fe 二元相存在。

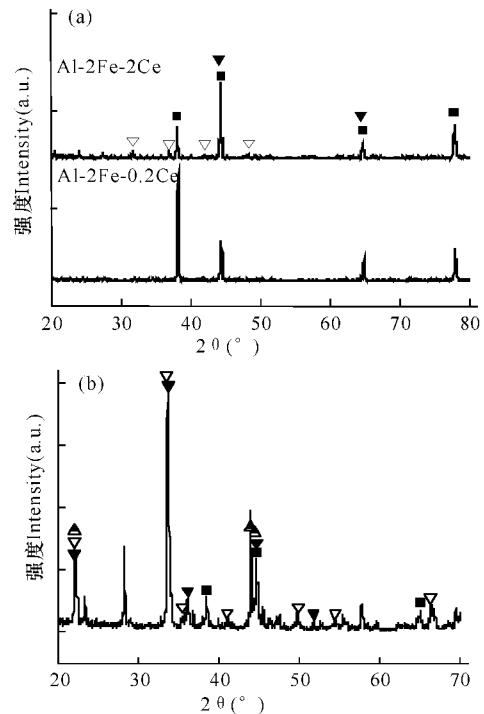


图 1 Al-Fe-Ce 合金 XRD 谱线

Fig. 1 XRD patterns of Al-Fe-Ce as-cast alloy

(a) Al-2Fe-2Ce, ■: Al, ▽: Fe, ◊: Al_3Ce ; (b) Al-10Fe-10Ce, ■: Al, ▽: Al_3Ce , ◊: Al_4Ce , ▲: FeAl_3 .

2.2 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡后形貌分析

从图 2 可以看出,经过 20h 浸泡后,样品晶粒清晰显现出来。Al-2Fe-0.2Ce 合金晶粒形貌不规则,尺寸较大。当 Ce 含量增大到 2at. % 时,晶粒明显细化,排列也更为紧密,腐蚀较轻。Al-10Fe-10Ce 合金晶粒更为粗大,不规则紧凑排列,说明对于 Al-Fe-Ce 合金,Ce 的加入能改善合金晶粒结构,提高合金耐腐蚀能力。Ce 的添加,对于含 Fe 铝合金来说,能够细化晶粒,改善合金晶粒构型,耐蚀性能提高。合金中 Ce 含量较多时,能够与基体 Al 形成 Al_3Ce 、 Al_4Ce 等金属间化合物,这些析出相及相界的存在以及应力,对合金微观结构和耐腐蚀性能都有一定的影响。

对于图 3, Al-2Fe-2Ce 合金出现点蚀,浸泡 160h 后也只是出现部分蚀坑。由图 4 可以看出, Al-10Fe-10Ce 合金未被腐蚀时,试样表面形貌均一,没有明显衬度差别。随着腐蚀时间的延长,由于易腐蚀相的溶解,晶粒逐渐显现,40h 时晶粒已经清晰可见。随着时间延长,腐蚀进一步加深,到 160h,试样表面晶粒形貌完整的呈现出来。

图 5 表明,低 Ce 含量(0.2at. %、2at. %)的合金在 NaCl 溶液中基本是活性溶解过程,腐蚀电位在 $-0.7\sim-0.6\text{V}$ 之间出现轻微钝化现象,之后电流迅速增加,发生点蚀破坏。Ce 含量增加后,合金腐蚀电流密度 I_{corr} 降低。这说明稀土 Ce 的加入,由于本身

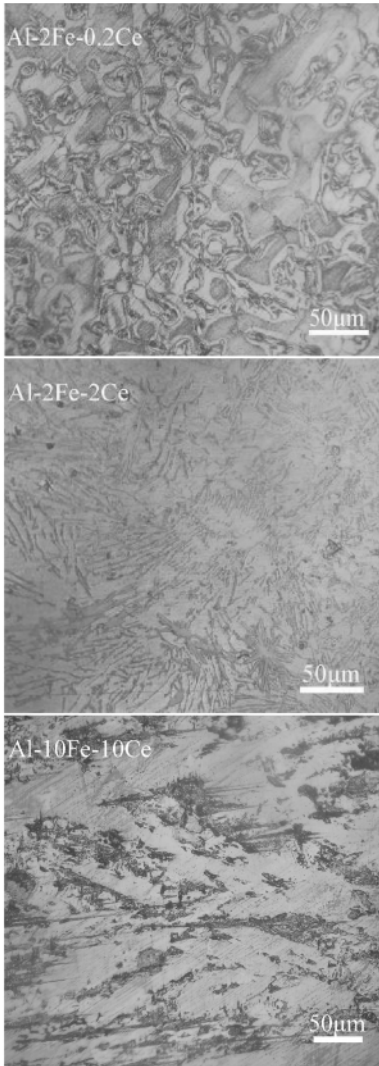


图2 制备的合金样品在3.5%NaCl溶液中浸泡20h后合金的表面形貌

Fig. 2 Morphology of alloys in 3.5% NaCl solution after 20h immersion

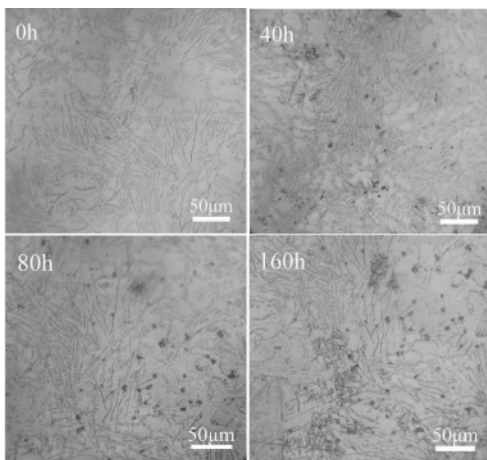


图3 Al-2Fe-2Ce在3.5%NaCl溶液中不同浸泡时间表面形貌

Fig. 3 Morphology of Al-2Fe-2Ce in 3.5% NaCl solution at different immersion time

具有的高活性,其对合金结构的有益影响降低了Fe
广西科学 2011年5月 第18卷第2期

对腐蚀的损害,并降低 Cl^- 离子对腐蚀的有害作用,从而提高含Fe铝合金的耐腐蚀性能。

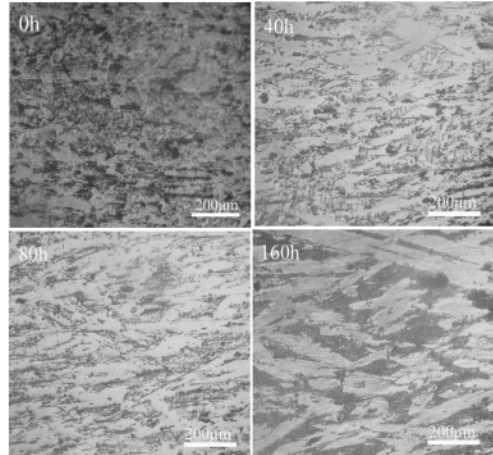


图4 Al-10Fe-10Ce在3.5%NaCl溶液中不同浸泡时间的表面形貌

Fig. 4 Morphology of Al-10Fe-10Ce alloy in 3.5% NaCl solution at different immersion time

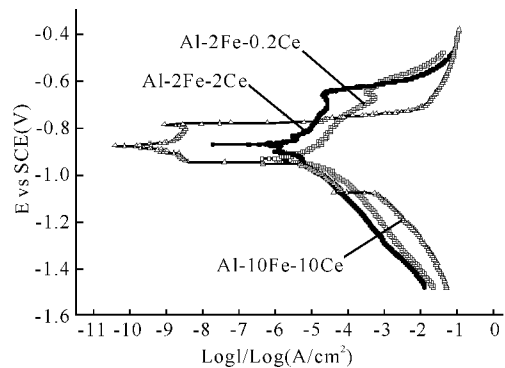


图5 Al-2Fe-(Ce)合金在3.5%NaCl溶液中线性扫描电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curve for Al-2Fe-(Ce) alloys in 3.5% NaCl solution

Al-10Fe-10Ce合金在自腐蚀电位以上不久就出现钝化,电流开始下降,接着又急剧上升,没有稳定的钝化区,从表1可以看出,合金腐蚀电流密度比另外两种合金小几个数量级,从极化电阻 R_p 值可以看出,该合金的 R_p 值远大于其他合金。这就说明在自腐蚀电位附近,该合金表面与溶液之间的极化电阻很大,阻止电化学腐蚀的发生,从而降低腐蚀速率。

表1 3.5%NaCl溶液中合金的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of alloys in 3.5% NaCl solution

合金 Alloys	E_{corr} vs SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	b_A (V)	b_K (V)	R_p (Ωcm^2)
Al-2Fe-0.2Ce	-0.9515	7.57	0.0921	0.2052	3658.1
Al-2Fe-2Ce	-0.8897	3.36	0.1999	0.1607	11517.7
Al-10Fe-10Ce	-0.896	0.0012	0.142	0.106	2.22E+07

Al-10Fe-10Ce合金主要含有Al固溶相、 Al_4Ce 、

FeAl₃等相。对于铝合金来说,Fe杂质的存在与Al形成FeAl₃等金属间化合物,对合金的耐腐蚀性能产生很大的影响。Ce的加入,一方面与Al生成Al₄Ce等金属间化合物,另一方面也同Fe发生作用,减少Fe对合金的有害作用,同时提高合金的机械性能和热稳定性,提高其耐腐蚀能力。另外从图4所示的腐蚀金相照片可以看出,随着易腐蚀相的溶解,合金晶粒显现出来,且抛光后的划痕清晰可见,这也说明合金基体相腐蚀损失很小,与电化学方法得到的结果相同。

图6是合金在3.5% NaCl溶液中电化学腐蚀的表面形貌金相分析结果。从该图可以看出,合金晶界已被侵蚀,晶粒完整呈现出来,局部区域被严重腐蚀,晶粒遭到严重氧化,发生全面腐蚀。出现这种结果的原因是在动电位线性扫描过程中,极化曲线进入阳极区后,随着电位的增加,试样表面钝化膜的形成大于

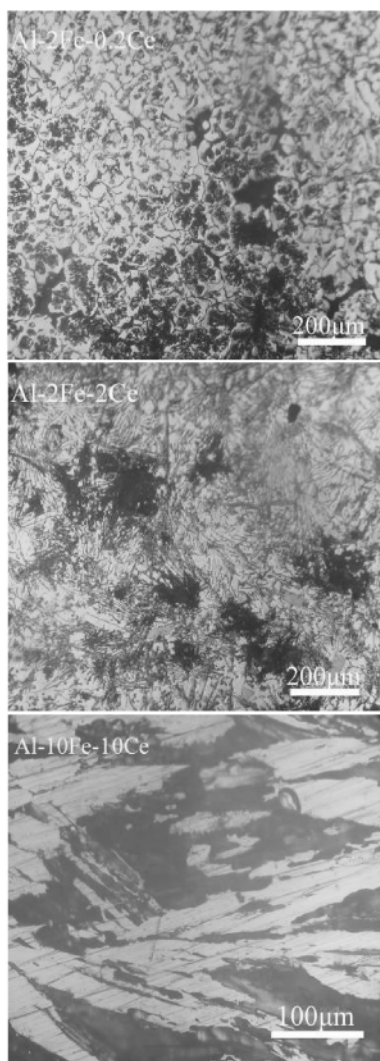


图6 制备的合金样品在3.5%NaCl溶液中电化学腐蚀后的表面形貌

Fig. 6 Morphology of alloys in 3.5% NaCl solution after the electrochemical corrosion

溶解速率,当表面形成一层连续钝化膜时,腐蚀体系进入钝化区域。腐蚀电位继续线性增加,达到击穿电位 E_b 时,样品表面发生点蚀,电流急剧上升。此时如果停止实验,即可观察到如图3所示的样品点蚀形貌。然而,本实验的设计是腐蚀体系越过击穿电位 E_b 后一定范围才停止实验,所以,试样腐蚀以点蚀点为中心迅速扩展,在表面局部区域连续成片,造成严重氧化。如果继续实验,很快出现全面腐蚀。

另外,从不同合金电化学腐蚀后形貌对比亦可发现,Fe与Ce含量较低时,稀土Ce的加入能细化晶粒,改善合金的耐腐蚀性能,降低Fe对Al基体的腐蚀损害作用;Fe与Ce含量都增大到10at.%时,出现粗大晶粒,在自腐蚀电位附近腐蚀电流很小,随着电位升高腐蚀电流急剧增大,发生点蚀破坏。

与图2~图4合金在NaCl溶液中不同浸泡时间表面形貌相比,电化学实验后表面腐蚀氧化更严重。本质上电化学腐蚀过程就是模拟自然状态下腐蚀过程,并引入外加电流使该过程加速。大电流情况很容易使材料遭到破坏,如果能调节极化电流维持在钝化状态,就能降低材料的腐蚀损失,这就是电化学方法防腐技术的基本依据^[17]。

3 结论

通过以上分析,综合XRD、浸泡腐蚀形貌和电化学测试结果得到如下结论:

(1)在3.5% NaCl溶液中腐蚀,由于Cl⁻的存在,铝合金容易发生点蚀,并随腐蚀时间的延长沿晶界向周围扩展,最终发生全面腐蚀。

(2)合金中含2at.%的Fe,添加少量的Ce能够改善合金微观结构,细化晶粒,并降低Cl⁻离子对腐蚀的有害作用,增强含Fe合金的耐腐蚀能力。

(3)Al-10Fe-10Ce合金晶粒粗大,在自腐蚀电位附近腐蚀电流很小,随着电位升高腐蚀电流急剧增大,发生点蚀破坏。

参考文献:

- [1] Na K H, Pyun S I. Electrochemical noise analysis of corrosion of pure aluminium in alkaline solution in the presence of SO₄²⁻ ion, NO₃⁻ ion and Na₂S additives[J]. Electrochim Acta, 2007, 52: 4363-4373.
- [2] Lee W J, Pyun S I. Role of prior cathodic polarization in the pitting corrosion of pure aluminium in acidic chloride solution[J]. Mater Sci Eng, 2000, A279: 130-137.
- [3] Moon S M, Pyun S I. The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solution[J]. Corros Sci, 2007, 39: 399-408.

- [4] Hatch J E. Aluminum; properties and physical metallurgy[M]. OH: ASM, Metals Park, 1984; 320-350.
- [5] Boag A P, McCulloch D G, Jamieson D N, et al. Combined nuclear microprobe and TEM study of corrosion pit nucleation by intermetallics in aerospace aluminium alloys[J]. Nucl Instr Meth Phys Res B, 2005, 231: 457-462.
- [6] Panagopoulos C N, Georgiou E P, Gavras A G. Corrosion and wear of 6082 aluminum alloy[J]. Trib Internat, 2009, 42: 886-889.
- [7] Andreatta F, Terryn H, De Wit J H W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy [J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 2851-2862.
- [8] Ambat R, Davenport A J, Scamans G M, et al. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium[J]. Corros Sci, 2006, 48: 3455-3471.
- [9] Seri O. The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron[J]. Corros Sci, 1994, 36: 1789-1803.
- [10] 于福洲. 金属材料的耐腐蚀性[M]. 北京: 科学出版社, 1982; 350-360.
- [11] Szklarska Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminium [J]. Corros Sci, 1999, 41: 1743-1767.
- [12] Szklarska Smialowska Z. Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys [J]. Corros Sci, 1992, 33: 1193-1202.
- [13] Dzib Perez L, Gonzalez Sanchez J, Perez T, et al. The role of solidification rate in the corrosion resistance of a directionally solidified novel aluminium lanthanum alloy [J]. Scr Mater, 2006, 55: 255-258.
- [14] Banczek E P, Zarpelon L M C, Faria R N, et al. Corrosion resistance and microstructure characterization of rare earth transition metal aluminum magnesium alloys [J]. J Alloys Compounds, 2009, 479: 342-347.
- [15] Mishra A K, Balasubramaniam R. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides[J]. Mater Chem Phys, 2007, 103: 385-393.
- [16] Arnott D R, Ryan N E, Hinton B R W, et al. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy[J]. Appl Surf Sci, 1985, 22-23: 236-251.
- [17] 吴继勋. 金属防腐蚀技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 5-6.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 152 页 Continue from page 152)

MS-DS) 对大叶千斤拔药材的脂溶性成分进行分析鉴定, 共检出 40 多个成分, 鉴定了 38 种化合物, 这些成分主要为脂肪酸类化合物, 均为首次从该药材中分离鉴定。本文的分析结果可以为开发和利用大叶千斤拔资源提供科学依据。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 475.
- [2] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典一部[S]. 北京: 中国医药科学技术出版社, 2010: 附录 22.

- [3] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[S]. 第二册. 南宁: 广西科学技术出版社, 1996: 37.
- [4] Cardillo B, Gennaro A, Merlini L, et al. New chromenochalcones from Flemingia [J]. Phytochemistry, 1973, 12(8): 2027.
- [5] Siva Prasad J, Varma R S. 5, 7, 2', 4'-Tetra-hydroxy-isoflaronone in *Moghania macrophylla* [J]. Phytochemistry, 1977, 16(7): 1120.

(责任编辑: 邓大玉)