

## 恒电量微扰法研究在含 $\text{Cl}^-$ 介质 $\text{Ce}^{3+}$ 对航空铝材的缓蚀作用\*

文建国

周家茵 周世光

(东莞理工学院 东莞 511700) (国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

**摘要** 本文用恒电量微扰法研究了  $\text{Ce}^{3+}$  对铝合金在  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$  介质中的缓蚀机理及抗孔蚀性。结果表明: 铝合金孔蚀诱导过程及其表面形成铈转化膜过程具有相同的电化学反应模式, 电化学腐蚀速度控制步骤取决于钝化膜(转化膜)/溶液界面过程。 $\text{Ce}^{3+}$  对铝合金孔蚀的诱导期和发展期均有抑制作用, 形成铈转化膜后, 铝基表面阻抗大大提高, 耐孔蚀性增强。

**关键词** 恒电量微扰法, 孔蚀, 转化膜, 铈离子

**分类号** TQ174.42

## Studies on the Inhibiting Action of $\text{Ce}^{3+}$ to Aviation Aluminium Alloy

### in Aqueous Chloride Solution by Coulostatic Perturbation Method

Wen Jianguo

(Dongguan Institute of Technology, Dongguan, 511700)

Zhou Jiayin Zhou shiguang

(Department of Material Engineering and Applied

Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

**Abstract** In this paper the inhibiting function and its mechanism of the  $\text{Ce}^{3+}$  ion to the pitting corrosion on LY12CZ aluminium alloy in  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$  solution are studied by using coulostatic perturbation method. The results of research show that the process of the pitting induction and the formation of cerium conversion film on aluminium alloy surface have similar electrochemical model. The rate controlling step of the electrochemical corrosio-

\* 1997年6月10日收稿

nis the interface process of passivation layer (or conversion film) and solution. The  $Ce^{3+}$  can inhibit the pitting induction and developing process of the aluminium alloy. After the cerium conversion film is formed, the electrical impedance on the surface of aluminium alloy would increase and the anticorrosion will enhance.

**Key words** coulstatic perturbation method, pitting corrosion, conversion film, cerous cation

恒电量技术原理最早由 Delahay<sup>[1]</sup>于 1962 年提出,当时仅用于一般的电化学动力学研究。80 年代开始,这一新的电化学研究方法逐渐地受到电化学腐蚀研究者的重视。与常规电化学方法比较,恒电量微扰技术具有以下特点:它是一种断电的松弛方法,不受溶液欧姆电位降的影响,有利于高阻介质体系的应用;测量在几秒钟内完成,避免腐蚀电位漂移,且金属表面状态的变化很小,测试结果更接近体系的真实状态。

本文作者系统地研究了 14 种三价稀土金属离子对高强度铝合金在含  $Cl^-$  介质中的缓蚀作用<sup>[2]</sup>,发现  $Ce^{3+}$  具有优异的缓蚀性能。为了进一步获得孔蚀引发早期阶段的表面微观信息,本文主要用恒电量微扰法探讨及评价在含  $Cl^-$  介质中  $Ce^{3+}$  对铝合金的缓蚀机理及抗孔蚀性能。

## 1 实验原理

### 1.1 恒电量测试工作原理

对于简单的金属/溶液体系(如图 1),在一较小的过电位范围内( $\Delta E_t \leq 10mV$ ),标准电容器  $C_s$  两端的电压值为  $V_s$ ,电量  $Q_s = V_s \cdot C_s$ 。当高速开关  $K$  闭合后,将立即向处于自腐蚀电位的金属试验电极双电层放电,此时研究电极界面上的极化电位随时间的变化可用下式表示<sup>[3]</sup>:

$$\Delta E(t) = \frac{V_s C_s R_p}{R_p C_d - R_s C_s} \left[ \exp\left(-\frac{t}{R_p C_d}\right) - \exp\left(-\frac{t}{R_s C_s}\right) \right] \quad (1)$$

若选择适当的实验条件(如  $R_p C_d \geq 100 R_s C_s$ ),可使  $R_p C_d \gg R_s C_s$ ,则有

$$\Delta E(t) = \frac{V_s C_s}{C_d} \exp\left(-\frac{t}{R_p C_d}\right) \quad (2)$$

将(2)式转换成半对数线性方程

$$\ln \Delta E(t) = \ln\left(\frac{V_s C_s}{C_d}\right) - \frac{t}{R_p C_d} \quad (3)$$

以  $\ln \Delta E(t)$  对  $t$  作一条直线,从其斜率和截距可求  $R_p$  和  $C_d$  值。

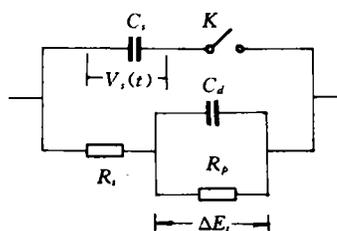


图 1 恒电量微扰下金属/溶液简单体系等效电路

- $C_s$ : 标准电容器的电容量
- $C_d$ : 金属/溶液界面的双电层微分电容
- $R_s$ : 参比电极与研究电极间溶液欧姆降
- $V_s(t)$ :  $t$  时间标准电容器  $C_s$  两端的电压
- $\Delta E_t$ :  $t$  时间的电极过电位
- $R_p$ : 腐蚀反应电阻
- $K$ : 高速开关

## 1.2 钝态金属孔蚀诱导期和发展期等效电路模型

钝态金属在孔蚀诱导期,存在两个界面电化学反应,即金属/钝化膜界面反应和钝化膜/溶液界面反应。若忽略参比电极与研究电极溶液间的电阻,其电化学反应等效电路模型如图2所示。孔蚀发展期电极表面存在两个不同的反应区<sup>[4]</sup>。一个发生在蚀孔内基体金属表面上,另一个发生在孔蚀钝化膜上。前者的电位远远负于后者的电位。当两者短路耦合时,蚀孔内金属表面上主要进行阳极溶解反应。与钝化膜阴极区相比,蚀孔内阳极区的面积要小得多,故蚀孔内电流密度很大,使蚀孔内溶液欧姆降  $R_1$  不可忽略。而钝化膜表面上的  $R_f$  很大,与  $C_f$  比较其导纳可以忽略,其等效电路可用图3表示。

根据钝态金属孔蚀过程不同的等效电路模型,通过建立的恒电量仪与计算机联机在线测量系统,可在一次测量下得到涂膜、金属各自的阻抗、容抗等电化学腐蚀动力学参数。

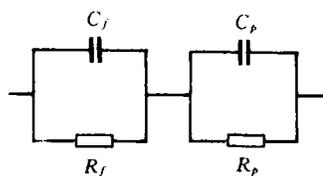


图2 钝态金属孔蚀诱导期等效电路

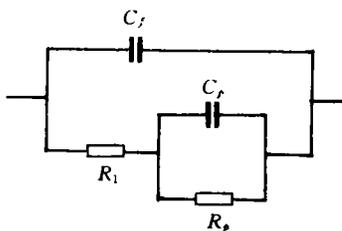


图3 钝态金属孔蚀发展期等效电路

$C_p$ : 蚀孔内金属基体 / 溶液间电路

$R_p$ : 蚀孔内金属基体 / 溶液间电阻

$C_f$ : 钝化膜 / 溶液间电阻

$R_1$ : 蚀孔内溶液欧姆降

## 2 实验方法

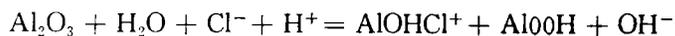
本实验采用三电极体系:研究电极从LY12CZ铝合金棒材上切取,经聚四氟乙烯密封封装得并打磨成镜面,工作面积 $1\text{cm}^2$ ,参比电极为232型饱和甘汞电极,辅助电极为大面积铂片( $6\text{cm}^2$ )。测试溶液为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 以及 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 中含不同浓度 $\text{Ce}^{3+}$ 离子所组成的缓蚀溶液。恒电量极化条件: $V_s=0.401\text{V}$ ;  $C_s=2\mu\text{F}$ ;极化时间 $0.5\text{s}$ ;放大倍数20;在外电路电流为零的自然浸泡条件下,以自腐蚀电位急剧下降作为孔蚀诱导期结束和孔蚀发展期开始的标志。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ce}^{3+}$ 对铝合金在含 $\text{Cl}^-$ 溶液中孔蚀诱导期的影响

如表1所示,从中可以看出:

(1)在孔蚀诱导期,  $R_p \ll R_f$ ,表明加入 $\text{Ce}^{3+}$ 并未改变钝态金属孔蚀诱导期界面电化学反应控制步骤,其控制步骤取决于钝化膜/溶液界面过程,而不是金属/钝化膜界面过程。控制步骤的界面反应主要存在下列平衡:



吸附在钝化膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )表面的 $\text{Cl}^-$ 离子参加了钝化膜界面反应。

表1 试验电极在孔蚀诱导期恒电量极化结果(腐蚀体系为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ )

腐蚀体系	$R_p$ ( $\Omega$ )	$R_f$ ( $\Omega$ )	$C_d$ ( $\mu\text{F}$ )	$C_f$ ( $\mu\text{F}$ )
不含 $\text{Ce}^{3+}$	334.1	22823.2	16.9	14.68
30ppm $\text{Ce}^{3+}$	376.5	23976.1	9.91	10.72
60ppm $\text{Ce}^{3+}$	454.7	22737.7	8.94	7.98
120ppm $\text{Ce}^{3+}$	519.3	23825.9	8.25	9.10
250ppm $\text{Ce}^{3+}$	668.1	26134.0	6.51	8.44
500ppm $\text{Ce}^{3+}$	699.5	25811.5	6.43	7.43
1000ppm $\text{Ce}^{3+}$	826.1	22150.7	5.70	8.72

(2)在孔蚀诱导期,钝化膜界面电阻  $R_f$  值稳定,界面电容变化很小,表明此时钝化膜尚未形成蚀孔。此时  $\text{Cl}^-$  离子虽然局部进攻钝化膜层,但这种进攻与  $\text{Ce}^{3+}$  对钝化膜的修补作用处于竞争阶段。随着  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增大,  $R_p$  值也明显增大,界面电容  $C_d$ 、 $C_f$  减小并趋于稳定。

### 3.2 $\text{Ce}^{3+}$ 对铝合金在含 $\text{Cl}^-$ 溶液中发展期的影响

如表2所示。

表2 LYCZ 铝合金孔蚀发展期恒电量极化结果(腐蚀体系为 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaCl}$ )

腐蚀体系	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ ( $\mu\text{F}$ )	$C_f$ ( $\mu\text{F}$ )
不含 $\text{Ce}^{3+}$	4230.4	3102.9	721.25	78.02
120ppm $\text{Ce}^{3+}$	2100.5	3617.0	231.99	11.15
250ppm $\text{Ce}^{3+}$	1712.3	7738.2	80.70	9.18
500ppm $\text{Ce}^{3+}$	1490.6	8392.2	66.07	9.11
1000ppm $\text{Ce}^{3+}$	1390.1	26325.8	28.94	8.81

(1)用  $C_d$ 、 $C_p$  衡量金属基体的腐蚀程度,  $C_f$  衡量钝化膜层的破坏程度,当腐蚀体系均不含  $\text{Ce}^{3+}$  时(见表1和表2),孔蚀发展期界面电容  $C_f$  比诱导期界面电容明显增大,蚀孔内溶液欧姆降  $R_1$  变得不可忽略。说明当不含稀土缓蚀剂时,侵蚀性  $\text{Cl}^-$  对铝合金钝化膜造成了严重的破坏。

(2)随着  $\text{Ce}^{3+}$  的加入及浓度的提高,  $C_p$ 、 $C_f$  值明显减小,  $R_1$  值也减小,当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度达到1000ppm 时,蚀孔内反应电阻  $R_p$  变得足够大,其值已接近孔蚀诱导期钝化膜/溶液界面电阻同一数量级,使孔蚀的发展得到抑制。因为在钝化膜阴极区,由于氧的去极化反应使该区域显碱性:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ ; 加入  $\text{Ce}^{3+}$  后,形成的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  沉积在钝化膜脆弱部位(俄歇电子能谱、X 射线光电子能谱实验已证实)。在蚀孔内阳极区,迁移入蚀孔内部的  $\text{Ce}^{3+}$  发生水解反应,生成难溶的稀土氯氧化物:  $\text{Ce}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CeOCl} \downarrow + 2\text{H}^+$ , 这种碱式氯氧化物覆盖在蚀孔内铝基表面,促使金属再钝化,抑制了阳极的溶解。

### 3.3 铝合金表面稀土转化膜的耐蚀性

实验采用化学浸泡法,预先将试验电极浸入含1000ppm 的三价铈离子缓蚀液中,自然悬挂浸泡20天,使电极表面形成一层稻草黄色的铈转化膜(浸泡20天后电极表面仍呈镜面),然后进行恒电量极化。由表3可知:

表3 试验电极经不同腐蚀阶段后的恒电量极化结果比较  
(测试溶液:  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}+1000\text{ppmCe}^{3+}$ )

孔蚀过程	$R_p$ ( $\Omega$ )	$R_f$ ( $\Omega$ )	$C_d$ ( $\mu\text{F}$ )	$C_f$ ( $\mu\text{F}$ )
孔蚀诱导期	826.1	22150.7	5.70	8.72
孔蚀发展期	26325.8	1390.1	28.94	8.81
形成转化膜	2941.4	25494.4	1.56	7.69

(1) 铝合金表面形成铈转化膜后,  $R_p \ll R_f$ . 表明铈转化膜的形成过程同孔蚀诱导过程一样, 其控制步骤仍然是钝化膜/溶液界面过程. 该控制步骤与膜的溶解和修复有关, 在形成转化膜的过程中稀土转化膜的生长占主导地位. 成膜过程与诱导过程一样存在两个反应区. 一个是基体金属/钝化膜界面的反应, 另一个是转化膜/溶液界面的反应, 其电化学等效电路模式与孔蚀诱导期电化学等效电路模式相同.

(2) 试验电极经过预先表面处理形成铈转化膜后, 蚀孔内界面电容  $C_d$  值变得极小, 转化膜界面电容  $C_f$  值基本稳定,  $R_f$  值明显增大. 说明铝合金表面经过化学方法处理, 形成致密、难溶的稀土沉淀转化膜后, 其抗孔蚀性能大大提高, 较好地抑制了孔蚀的产生和发展. 试片在适宜的 pH 值下, 经过足够长时间的浸泡(20天), 铈转化膜会部分或全部替代天然氧化铝钝化膜, 电极表面阻抗大大提高, 完全可替代有毒的铬酸盐系列缓蚀剂.

#### 4 结论

(1) 恒电量极化结果表明: 铝合金孔蚀诱导过程及其表面形成铈转化膜过程具有相同的电化学模式, 其速度控制步骤取决于钝化膜(或转化膜)/溶液界面过程.

(2)  $\text{Ce}^{3+}$  离子能有效抑制铝合金孔蚀的诱导和发展过程. 原因是, 在适宜的 pH 环境下,  $\text{Ce}^{3+}$  在钝化膜阴极区和蚀孔内阳极区易形成难溶的氢氧化物和氯氧化物沉淀, 覆盖在金属表面, 阻止阳极溶解, 增强金属表面的钝化能力.

(3) 铝合金试验电极在含  $\text{Ce}^{3+}$  的溶液中浸泡足够长的时间(20天), 电极表面阻抗大大提高, 耐孔蚀性增强, 可替代有毒的铬酸盐缓蚀剂, 具有一定的实际应用价值.

#### 参 考 文 献

- 1 Delahay P. Study on the Kinetic Parametrs of Rapid Electrode Reaction by Coulostatic Method. J. Phys. chem. , 1962, 66:2204
- 2 Wen J G, Zhou J Y and Zhou S G. Determination of Rare Earth Conversion Film on Aluminum Alloy. The Second International Symposium of Worldwide Chinese Scholar on Analytical Chemistry, Jinan University Press, 1995
- 3 赵常就, 陈范才, 陈训娥. 恒电量测定电化学腐蚀动力学参数的原理与测量系统. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(4)
- 4 王佳, 曹楚南, 林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征. 中国腐蚀与防护学报, 9(4)

(责任编辑 石少平)