

2003-08-28

Fabrication of Scanning Micro Cl⁻ Probe and in Situ Imaging of Cl⁻ at the Interface of 2024 Al Alloy/Solution

Yu-Hua LIN

Min-Hua SHAO

Rong-Gang HU

Yan LI

Rong-Gui DU

Chang-Jian LIN

Recommended Citation

Yu-Hua LIN, Min-Hua SHAO, Rong-Gang HU, Yan LI, Rong-Gui DU, Chang-Jian LIN. Fabrication of Scanning Micro Cl⁻ Probe and in Situ Imaging of Cl⁻ at the Interface of 2024 Al Alloy/Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): 280-286.

DOI: 10.61558/2993-074X.1516

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)03-0280-07

扫描微电极法原位测量 2024Al 合金 表面微区 Cl^- 浓度分布

林玉华,邵敏华,胡融刚,李彦,杜荣归,林昌健*

(固体表面物理化学国家重点实验点,厦门大学化学系,福建 厦门 361005)

摘要: 应用自研制扫描微电极测量系统和扫描微 Ag/AgCl 复合电极,原位测量含 Cl^- 溶液中, 2024 Al 合金在其局部腐蚀发生发展过程中金属/溶液界面微区 Cl^- 离子的浓度分布,考察金属/溶液界面微区 Cl^- 浓度分布对 Al 合金表面局部腐蚀行为的影响.结果表明,扫描 Ag/AgCl 探针可实时跟踪腐蚀过程中金属表面氯离子浓度分布的动态行为.当 2024 Al 合金浸渍于含 Cl^- 溶液中, Cl^- 离子在 Al 合金/溶液界面呈不均匀分布, Cl^- 主要在第 2 相颗粒和铝基交界区域发生优先吸附和累积,从而促进局部腐蚀的发生和发展.

关键词: Al 合金;局部腐蚀;微 Cl^- 复合电极;表面 Cl^- 浓度分布

中图分类号: TG171

文献标识码: A

在含有氯化物等侵蚀性介质环境中,2024 Al 合金表面氧化膜因容易发生局部腐蚀而被破坏.已有的研究表明,在 Cl^- 离子的作用下,点蚀最先在金属间化合物颗粒或颗粒周围的 Al 基上发生^[1].金属表面微区 Cl^- 的浓度分布是影响局部腐蚀发生、发展的重要因素,因此研究金属/溶液界面的 Cl^- 浓度分布对了解金属表面的微化学环境因素对局部腐蚀的影响以及探索局部腐蚀过程机理都有着重要意义.

传统的电化学方法,如伏安法,交流阻抗法等均以整个电极作为研究对象,以电信号为激励和检测手段,获得有关电极过程间接、平均的反应信息,这显然难以深入研究复杂的局部腐蚀过程^[2].近年来,许多具有空间分辨度的原位和非原位技术^[3~9]被用来研究金属局部腐蚀发生发展过程的机理.扫描微电极技术可原位测量金属/溶液界面对腐蚀过程起关键作用的化学物种的二维分布,有利于直接跟踪研究金属/溶液界面微化学环境的不均一性及其与材料表面局部腐蚀破坏过程的内在关系.

1 实验原理和方法

1.1 微 Ag/AgCl 复合电极

Ag/AgCl 电极因其具有优良的电位响应特性,且化学稳定性好,易于制备,经常被用作参

收稿日期:2003-01-05

* 通讯联系人, Tel: (86-592)2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(20127302)资助

比电极和 Cl^- 离子选择性电极, Ag/AgCl 的电极反应响应电位如下:



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0 - 2.303 RT / F \log a_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

式(2)表明,当温度不变时, Ag/AgCl 电极电位取决于介质中 Cl^- 的活度 (a_{Cl^-})。对多数局部腐蚀体系,若仅采用单个 Cl^- 微电极在金属/溶液界面(表面)进行扫描,测得的 Cl^- 浓度将会产生偏差。因为此时由 Ag/AgCl 电极测得的电位是溶液中 Cl^- 浓度的响应电位与腐蚀电位之和,如式(3)所示:

$$E_{\text{meas}} = E_{\text{Cl}^-} + E_{\text{corr}} \quad (3)$$

当发生局部腐蚀时,电极表面不同位置的 E_{corr} 可能不相同,故仅以 E_{meas} 表示真实的 E_{Cl^-} 将会产生较大的误差。若能在同一腐蚀点同步测量 E_{corr} ,然后从中扣除 E_{meas} ,就可消除腐蚀电位对 Ag/AgCl 电极电位测量值的影响^[10]。根据这个原理,本文设计了复合型扫描微电极。该微电极的性能很大程度上取决于玻璃毛细管尖端的形状和尺寸。本文选用的毛细管材为双管型,内外径分别为 1 mm 和 1.5 mm,经电热拉制法^[11]制备成外径约为 20 μm 的玻璃毛细管。

另采用电化学腐蚀法制备 Ag 针尖状银丝,其尖端直径约为 10 μm 。方法如次:将直径为 0.3 mm,长为 4 cm 的 Ag 丝一端向下浸入 1 mol/L 硝酸溶液约 2 mm,以钨丝为辅助电极,由变压器调节到给定电压进行腐蚀,所得 Ag 丝针尖的尖端直径可达 10 μm (形状如图 1a 所示),经去离子水和乙醇清洗后,在 0.1 mol \cdot L⁻¹ $\text{KCl}-\text{HCl}$ 溶液中,控制电流密度 0.1 mA \cdot cm⁻²,阳极氯化 3 h(仪器为 EG&G263A 型 Potentionstat/ Galvanostat)。取出清洗后,在空气中老化一段时间备用。用作参比电极的 Ag/AgCl 电极的制备方法基本相同,氯化时间为 6 h。

将拉制好的玻璃双管于其中一管的尖端部分注入 1 mol \cdot L⁻¹ KCl 琼脂,待琼脂凝固后再注入 1 mol \cdot L⁻¹ KCl ,最后再将 Ag/AgCl 参比电极插在 KCl 溶液中;另将 Ag/AgCl 微探针电极,插入玻璃双管的另一管中,用环氧树脂密封玻璃毛细管尖端部分,仅使该微电极的最尖端部分露出,此即 Cl^- 敏感探针,该复合型扫描微电极的结构如图 1b 所示。

用 AUTOLAB Potentionstat/ Galvanostat 恒电位仪测量 Ag/AgCl 微电极在一系列已知浓度的 NaCl 溶液中的响应电位,考察 $[\text{Cl}^-]$ 电位线性关系;并在测量开始之后约 20 s 后向测量系统快速添加饱和 NaCl 溶液,使溶液中氯离子浓度发生突变,跟踪测量 Ag/AgCl 微电极电位随时间的变化,考察 Ag/AgCl 微电极的电位-时间响应特性。测量过程保持磁力搅拌,参比电

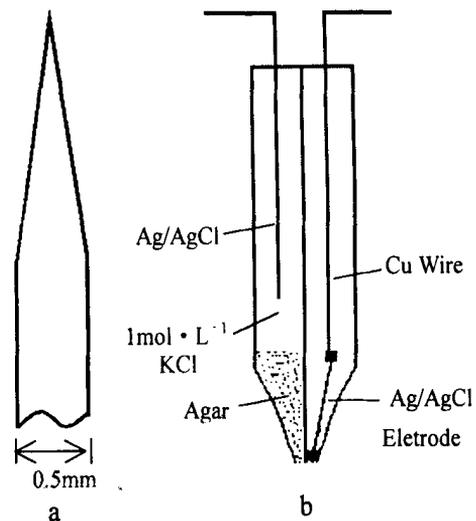


图 1 Ag 丝针尖(a)和复合型微 Cl^- 电极(b)结构简图

Fig. 1 Schematic diagram of Ag probe (a) and compound Cl^- microelectrode (b)

极为饱和甘汞电极(SCE).

1.2 实验材料

试验样品为厦门航空公司提供的 2024 - T3 Al 合金(成份 w %:4.5 Cu,2.0 Mg,0.5 Fe,0.8 Mn,0.8 Si). 试样经加工制成直径 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,作为工作电极. 样品经 300[#],600[#]和 800[#]砂纸逐级打磨,再用 1 μm Al₂O₃粉抛光至镜面. 用无水乙醇和去离子水超声波清洗后,置于干燥器中备用.

在两片 5 mm ×5 mm ×5 mm 的 2024 - T3 Al 合金片之间夹入一片 5 mm ×5 mm ×0.1 mm Cu 薄片(纯度为 99.99%),用微量导电胶粘接,机械压紧后,封固在有机玻璃套中. 此处,Al 合金片和 Cu 薄片的预处理步骤同上. 制得的 Al/Cu 电极用于模拟 Al/Cu 电偶腐蚀体系.

1.3 Al 合金表面微区 Cl⁻ 分布测试

将制备好的试样套封在有机玻璃套内制成电解池,水平固定于微区电位测量系统的样品台上^[11]. 扫描微电极垂直固定在样品上方,借助光学显微镜仔细调节电极和样品的位置,使微电极尖端和样品表面距离约 10 μm 左右. 用注射器加入 0.01 mol L⁻¹NaCl 后,即可进行微区 Cl⁻ 浓度分布的扫描测量. 样品表面的扫描范围在 4 mm ×4 mm 之内,每 10 min 扫描测量一次,实验温度为室温(25 ±2).

2 结果与讨论

2.1 Ag/AgCl 微电极的电位响应性能

图 2 示出 Ag/AgCl 微电极电位的响应曲线. 如图可见,在氯离子浓度为 0.1 ~ 0.001 mol L⁻¹的溶液中,微电极电位和 Cl⁻ 浓度对数呈良好的线性关系,线性响应范围完全可以满足 Cl⁻ 浓度分布测量的需要.

图 3 给出 Ag/AgCl 微电极电位的时间响应曲线. 图中,曲线 a 代表 $E \sim t$ 关系,b 是 a 的一阶导数曲线. 如图可见,在加入饱和 NaCl 溶液之前,曲线 a 和 b 都出现两段平台,其中,曲线 b 的平台出现在 $E/t = 0$ 处,说明 Ag/AgCl 微电极的电位对氯离子浓度的响应稳定. 但在饱和 NaCl 溶液的加入瞬间, $E \sim t$ 曲线电位发生突降,幅度大于 180mV. 而其 $E/t \sim t$ 的曲线则出现一个尖峰,最大值可超过 200 mV · s⁻¹,突变时间约为 3 s(其中包括倒入溶液时间). 由此可见 Ag/AgCl 微电极响应速度极快,能够很灵敏地跟踪溶液中氯离子浓度的变化,可满足原位测量金属表面 Cl⁻ 浓度动态分布的要求.

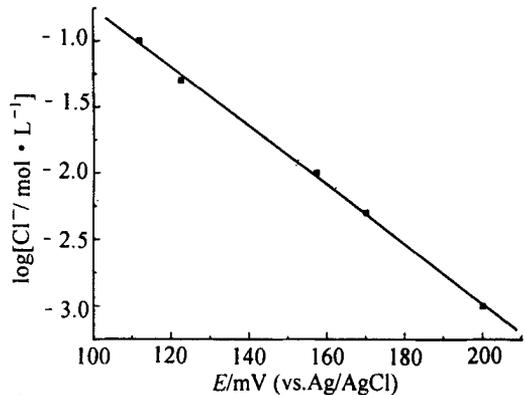


图 2 Ag/AgCl 微电极在不同浓度的 NaCl 溶液中的 $\log[\text{Cl}^-] \sim E$ 响应曲线

Fig. 2 Calibration curve of $\log[\text{Cl}^-] \sim E$ for Ag/AgCl microelectrode in different concentration of NaCl solution

2.2 Al/Cu 表面微区 Cl^- 分布

已有研究表明^[12,13],2024 Al 合金中第 2 相颗粒主要有两类,一是 Al-Cu-Mg (主要是 Al_2CuMg 相),另一为 Al-Cu-Fe-Mn. 2024 Al 的微点腐蚀和第 2 相颗粒密切相关,特别是 Al_2CuMg 颗粒(S 相)对 2024 Al 的腐蚀行为影响尤为突出. S 相颗粒比 Al 合金基体活泼而优先溶解.但在腐蚀初始时刻,并非整个 S 相颗粒都溶解,而是 S 相中活性元素 Mg 优先溶解,留下富含 Cu 的残留颗粒.这种残留颗粒的电化学活性比 Al 基体弱,可成为阴极,使得其周围的 Al 合金基体发生溶解.对所有的第 2 相颗粒,不管其起始状态是作为阳极还是阴极,最终都会起阴极作用而加速合金基体的溶解.在 2024 Al 合金中,富含 Cu 的残留颗粒将作为局部腐蚀的阴极区,起着促使其周围 Al 合金基体发生局部腐蚀的作用.

为了进一步探明 Al_2CuMg 第 2 相颗粒在 2024 Al 局部腐蚀过程中的作用机理,图 4 示出使用扫描微 Cl^- 电极原位测量. Al/Cu 电偶模拟体系在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中其表面 Cl^- 离子浓度分布随时间变化.由图可见,当 Al/Cu 样品刚浸入溶液时,Al/Cu 合金/溶液界面的 Cl^- 浓度即呈不均匀分布.由于铝和铜的偶接,形成强电偶电池,铜为阴极,不受腐蚀,溶液中的 Cl^- 也不会 Cu 阴极区吸附,累积,所以 Cu/溶液界面处 $[\text{Cl}^-]$ 基本接近或低于本体溶液中的 Cl^- 浓度.在 Al/Cu 电偶电池中,铝为阳极,遭受腐蚀,腐蚀电流从阳极区流向 Cu 阴极区.由于溶液电阻的作用,电偶腐蚀的活性区主要集中在 Al/Cu 偶接线附近的阳极区, Cl^- 优先在该区域迁移,吸附,累积,使得局部 Cl^- 浓度增加,促进局部腐蚀的发生,发展.图 5 是根据实验结果,对应铝/铜电偶电池一维扫描的 Cl^- 浓度分布示意图,据此即能说明典型的电偶腐蚀现象.

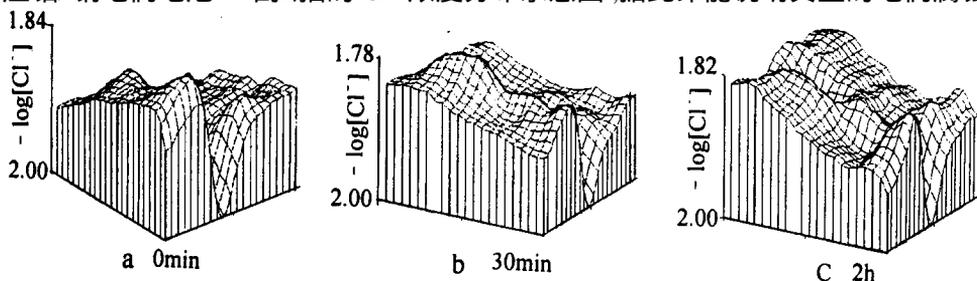


图 4 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中 Al/Cu 表面微区 Cl^- 浓度分布

Fig. 4 Micro area distribution of Cl^- ions on the surface of Al/Cu sample in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$

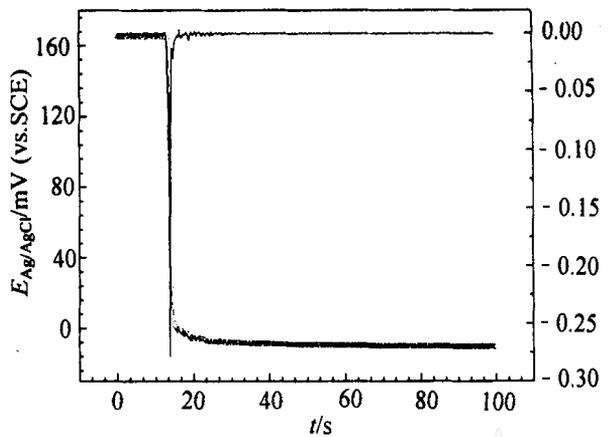


图 3 Ag/AgCl 微电极的电位-时间曲线(a)及其一阶导数曲线(b)

Fig. 3 Time dependence of the potential of Ag/AgCl microelectrode(a), and its first derivative(b)

随着时间延长, Cl^- 浓度增加, 局部腐蚀加剧. 30 min 后, 腐蚀区的 $-\log[\text{Cl}^-]$ 降低到 1.78 (图 4c). 之后, 局部腐蚀向均匀腐蚀发展, 活性点 Cl^- 浓度由于扩散而有所降低, 约 120 min 后达到一个较为稳定的值. 由于电偶的作用, Cl^- 总是在电偶腐蚀活性最强的区域优先吸附, 累积, 导致局部腐蚀发生, 发展. 实验还发现, 由于铝和铜的偶接处微缝隙腐蚀的共同作用, 在微小的阳极区 Cl^- 浓度分布也不均匀, 阳极区内不同位置的腐蚀速度不同. 随着时间延长, 在电偶腐蚀和缝隙腐蚀共同作用下, 发生缝隙腐蚀的区域内溶液局部酸化^[14], Cl^- 浓度增加, 局部腐蚀可能进一步发展.

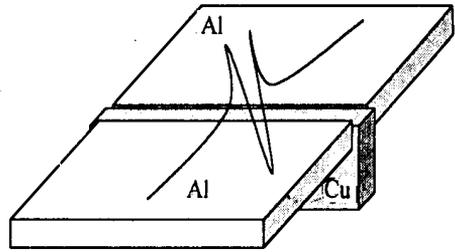


图 5 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中 Al/Cu 表面一维 Cl^- 浓度分布示意图

Fig. 5 Schematic image of one dimension distribution for $[\text{Cl}^-]$ on the Al/Cu surface in 0.01 mol/L NaCl

2.3 2024 Al 合金表面微区 Cl^- 分布

图 6 给出 2024 Al 合金样品在 0.01 mol/L NaCl 溶液中表面 Cl^- 浓度随时间变化的分布. 同样可以看到, 当试样刚浸入溶液 (0 min) 时, Al 合金表面 Cl^- 分布即呈不均匀分布, 对某些区域 (阴极区), 其 $-\log[\text{Cl}^-]$ 低于本体溶液的浓度对数值 (2.00), 而在阳极区, 则 Cl^- 浓度远高于其它部位 (图 6a), 表明此时本体溶液中的 Cl^- 发生了向阳极区界面迁移, 吸附, 累积的过程. 随着时间的延长, 在 2024 Al 合金表面活性点位置 Cl^- 浓度不断增加, 局部腐蚀随之持续发展, 当样品浸渍 1 h 后 $-\log[\text{Cl}^-]$ 最低达到 1.90 (图 7c). 此后, 随浸渍时间的延长, 产生微点腐蚀的活性点也不断地发展和变化. 实验还发现, 此过程中有些阳极活性点随着时间的延长而发展, 有些则自行消失或腐蚀活性降低. 以上表明, 对 2024 Al 合金, 第 2 相颗粒与其周围的 Al 基形成微腐蚀电偶, 介质环境中的 Cl^- 在微电偶腐蚀活性最强的区域优先吸附, 积累, 是该合金微点腐蚀和微缝隙腐蚀发生和发展的关键性物种.

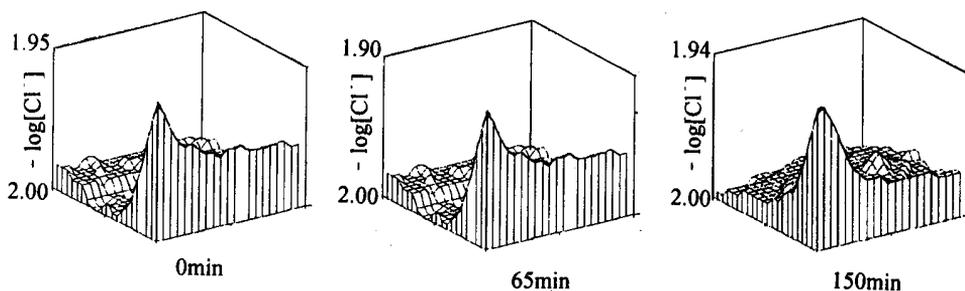


图 6 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中 Al 2024 的微区 Cl^- 分布

Fig. 6 Micro area distribution of Cl^- ions on the surface of 2024-Al alloy in 0.01 mol L^{-1} NaCl

扫描微电极实验表明, 合金表面微区 Cl^- 的不均匀分布是影响微点腐蚀发生发展的重要因素. 其过程是 Cl^- 优先在与第 2 相颗粒有关的活性点上吸附, 积累, 引起 2024 Al 合金发生点蚀或缝隙腐蚀, 腐蚀溶解的金属离子必然进一步发生水解:



受腐蚀孔内或缝隙几何形状的限制,因腐蚀而生成的阳离子难以扩散到本体溶液中,使得腐蚀孔内阳离子浓度增加,氯离子向闭塞的腐蚀孔内或缝隙内迁移以维持电中性.导致因氯离子浓度的增加,致使腐蚀环境恶化,进一步加速了微点腐蚀或缝隙腐蚀的发展.

3 结 论

1) 研制了由 Al/AgCl 参比电极和 Cl⁻ 选择电极组成的复合型扫描微电极,该电极具有电位~Cl⁻ 浓度线性关系良好,响应时间快速,化学稳定性好等优点.

2) 复合型扫描微 Cl⁻ 电极(SMRE)技术可在一定的时间和空间分辨率上原位测量 2024 Al 发生局部腐蚀早期的表面微区 Cl⁻ 浓度分布.

3) 局部腐蚀发生时,金属/溶液界面的 Cl⁻ 是不均匀分布的.Cl⁻ 优先在 2024 Al 合金的第 2 相颗粒及其周围阳极活性区吸附积累,导致局部腐蚀的发生发展.

4) 对 Al/Cu 电偶腐蚀体系,Cl⁻ 优先在与 Cu 相接触的 Al 基表面吸附、累积,局部 Cl⁻ 浓度的增加,可导致 Al/Cu 界面起阳极作用而发生局部腐蚀,而 Cu 则为阴极.随着时间延长,在微电偶腐蚀和微缝隙腐蚀的共同作用下,Cl⁻ 浓度继续增加,局部腐蚀进一步发展.

Fabrication of Scanning Micro Cl⁻ Probe and in Situ Imaging of Cl⁻ at the Interface of 2024 Al Alloy/ Solution

L IN Yu- Hua ,SHAO Min- Hua ,HU Rong- Gang ,

LI Yan ,DU Rong- Gui ,L IN Chang- Jian *

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

Abstract : Micro combination Ag/AgCl electrode with a tip measuring tens micron in diameter was fabricated. The probe satisfied in situ imaging of Cl⁻ distribution at metal surface in chloride solution because of its excellent linearity between potential and Cl⁻ concentration , rapid response , good stability and selectivity. With the aid of the home made Micro Electrode Scanning system and scanning Cl⁻ probe , the effect of the [Cl⁻] at 2024-Al/ solution interface on localized corrosion process was investigated. It was demonstrated directly that Cl⁻ ion in solution immigrated toward , then adsorbed preferentially and accumulated at the junction between the Al-Cu-Mg secondary phase and Al matrix , the uneven distribution of Cl⁻ accelerated the initiation and development of localized corrosion of 2024-al alloy in Cl⁻ containing solution.

Key words : Al alloy ,Localized corrosion ,Chloride ions distribution ,Combination Cl⁻ micro-electrode

References :

- [1] Zahavi J , Zangvil A , Metzger M. Structure and stability of anodic films formed on aluminum containing dispersed Al_3Fe phase[J]. J. Electrochem. Soc. ,1978 ,125 :438.
- [2] Lin C J , Zhou X D , Tian Z W , et al. Novel electrochemical techniques with spatial resolution and its application in the investigation of localized corrosions[J]. J. Xiamen Univ. (Natural Science) , 2001 ,40 :448.
- [3] Shao M H , Lin C J. A review of investigation on pitting corrosion of aluminum alloy[J]. J. Corrosion Science and Protection Technology , 2002 ,14 :147.
- [4] Shao M H , Fu Y , Hu R G , Lin C J. Localized corrosion study of Al 2024- T3 alloy by scanning micro reference electrode technique[J]. J. Act Phys.-chim. sin. , 2002 ,18 :350.
- [5] Shao M H , Huang R S , Hu R G , Lin C J. Fabrication of composite scanning micro pH electrode and its application in localized corrosion[J]. J. Act Phys.-chim. sin. , 2002 ,18 :934.
- [6] Maurice , Strehbow H H , Marurs P. In situ STEM study of the initial stages of oxidation of Cu() in aqueous solution[J]. Surf. Sci. ,2000 ,458 :185.
- [7] Vignal V , Roux J C , Olive J M , et al. Morphological analysis of stainless steel scale like surface morphology using STM and AFM[J]. Acta Materialia ,1997 ,46 :149.
- [8] Stratmann M , Steckel H. On the atmospheric corrosion of metal which are covered with thin electrolyte layers- I verification of the experimental technique[J]. J. Corros. Sci. ,1990 ,30 :681.
- [9] Lia X , McCreery R L. Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy Al2024- T3 probed by vibrational spectroscopy[J]. J. Electrochem. Soc. ,1998 ,145 :3 083.
- [10] Lin C J , Du R G , Nguyen T. In situ imaging of chloride ions at the metal/ solution interface by scanning combination microelectrodes[J]. Corrosion ,2000 ,56 :41.
- [11] Lin C J. The early stage of the passivity local breakdown and pitting initiation of stainless steel[D]. Xiamen: Xiamen Univ , 1985.
- [12] Liao C M , Wei R P. Galvanic coupling of model alloy to aluminum-a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloy[J]. J. Electrochim. Acta. ,1999 ,45 :881.
- [13] Buchheit R G , Grant R P , Hlava P F , et al. Local dissolution phenomena associated with Sphase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024- T3[J]. J. Electrochem. Soc. ,1997 ,144 :2 621.
- [14] Obispo M , Murr L E , Arrowood R M , et al. Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions[J]. J. Mater. Sci. ,2000 ,35 :3 479.