

无机盐沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成研究

郭孟秋, 蔡健平, 刘明, 孙志华, 张晓云

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用环境扫描电镜模拟潮湿环境, 实时观察水汽在沉积 NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ 的 7B04 铝合金表面上的凝聚过程, 研究不同温度下三种无机盐对铝合金表面微液滴形成的影响。结果表明, 沉积无机盐的铝合金表面比洁净表面更易形成微液滴, 诱发大气腐蚀的发生; 同种盐沉积时合金表面形成微液滴的临界水汽压力随温度的升高而增大, 而临界相对湿度降低; 在研究的温度区间内 (2~10℃), 同温度下 NaCl 沉积时形成微液滴的临界相对湿度最小, 最易为大气腐蚀发生创造条件, NaNO₃ 次之, Na₂SO₄ 最大。

关键词: 环境扫描电镜; 微液滴; 临界相对湿度; 大气腐蚀

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.010

中图分类号: TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)04-0048-05

金属材料与所处自然大气环境间因气候或环境因素的作用而引起的金属变质、甚至破坏的现象称为金属的大气腐蚀。在清洁的大气中, 普通金属在室温下产生不可见的氧化物膜, 这种腐蚀速率小, 破坏性也小, 它主要是由纯化学作用引起的。当金属表面存在盐粒或灰尘, 并且水汽超过某一最小值 (临界相对湿度) 时, 由于附着于金属表面的盐粒吸附空气中的水分, 在金属表面形成一层薄的电解质液膜。

王佳用 Kelvin 探头电位分布测量技术研究了无机盐微粒沉积在大气腐蚀的发生与发展过程中的作用, 其结果表明, 无机盐沉积诱发大气腐蚀的必要条件是环境相对湿度大于该无机盐与其饱和溶液平衡的相对湿度, 只有在这种条件下, 无机盐微粒能够吸收环境中的水汽, 在金属表面形成薄电解质膜层, 从而开始大气腐蚀过程^[1], 文献^[2~8]也表明, 在一定的相对湿度下, 大气中的水汽在金属表面上凝聚或吸附成水膜是造成金属大气腐蚀的主要原因之一。

环境扫描电镜可以在一定的范围内调节样品表面的压力、温度或湿度, 无需对含水、非导电、

被污染的样品进行任何处理就可以实现高分辨动态观察。本研究采用环境扫描电镜模拟潮湿环境, 实时观察水汽在沉积 NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ 的 7B04 铝合金表面上的凝聚过程, 研究不同温度下三种无机盐对铝合金表面微液滴形成的影响, 确定其诱发金属大气腐蚀的临界相对湿度。

1 实验方法

实验材料选用 7B04 铝合金, 化学成分见表 1, 试样尺寸 15mm × 15mm × 5mm, 试样表面用砂纸逐级抛光后, 用去离子水、无水乙醇冲洗。将分析纯试剂 NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ 用研钵研碎, 并将其散落在试样表面。

用 FEI Quanta600 型环境扫描电镜模拟大气环境, 分别在 10℃, 6℃和 2℃下, 通过调节样品室的压力, 改变样品附近的相对湿度, 实时观察水汽在沉积 NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ 的 7B04 铝合金表面上的凝聚过程。

表 1 7B04 铝合金化学成分 (质量分数 %)

Table 1 Element contents of 7B04 aluminum alloy (mass fraction / %)

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr	Ti	Ni	Al
1.4~2.0	1.8~2.8	0.2~0.6	0.05~0.25	≤0.10	5.0~6.5	0.1~0.25	≤0.05	≤0.1	Bal

收稿日期: 2009-08-24 修订日期: 2009-11-03

作者简介: 郭孟秋 (1981—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事金属腐蚀与防护研究。

2 实验结果与讨论

2.1 NaCl 微粒沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成过程

图 1 为 10℃ 下, NaCl 颗粒沉积时铝合金表面微液滴的凝聚过程, 样品室水汽压力 800Pa 时, NaCl 颗粒以结晶态形式存在, 铝合金表面无微液滴 (图 1a); 水汽压力增加至 960Pa 时, 小尺寸颗粒 A, B 等首先吸收水分凝聚 (图 1b); 压力继续增加至 975Pa 其余尺寸颗粒边缘变模糊, 标志其开始吸湿溶解 (图 1c); 样品室压力增加, NaCl 颗粒继续溶解 (图 1d); 水汽压力增至 998Pa NaCl 颗粒溶解, 铝合

金表面形成微液滴, 并且微液滴尺寸随时间推移变大 (图 1e, f)。

从图 1 可知, 10℃ 下, 当水汽压力达临界值 998Pa 时, 铝合金表面形成许多微液滴, 且微液滴面积逐渐增加, 趋于在表面形成液膜。此时, 无机盐颗粒吸收水分后以无机盐所在位置为中心的区域金属表面形成了饱和电解质液层并逐步向外扩展, 电解质液层中的阴离子和阳离子根据各自的性质趋向不同区域, 发展为不均匀离子分布^[1], 离子分布的变化改变了金属的点位分布, 导致了大气腐蚀的发生。

在 6℃, 2℃ 时铝合金表面微液滴形成过程相似, 见图 2 图 3, 其临界水汽压力分别为 772Pa 和 605Pa。

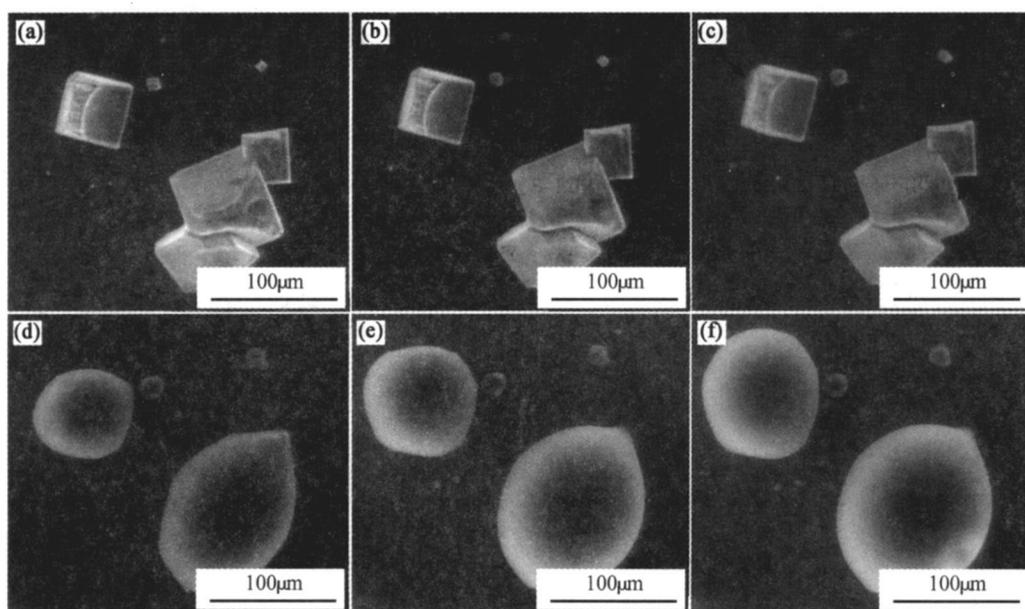


图 1 10℃ 下沉积 NaCl 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成过程

(a) 800Pa; (b) 960Pa; (c) 975Pa; (d) 994Pa; (e) 998Pa; (f) 998Pa

Fig. 1 The micro-droplets forming on the surface of 7B04 aluminum alloy deposited by NaCl particles, 10℃

(a) 800Pa; (b) 960Pa; (c) 975Pa; (d) 994Pa; (e) 998Pa; (f) 998Pa

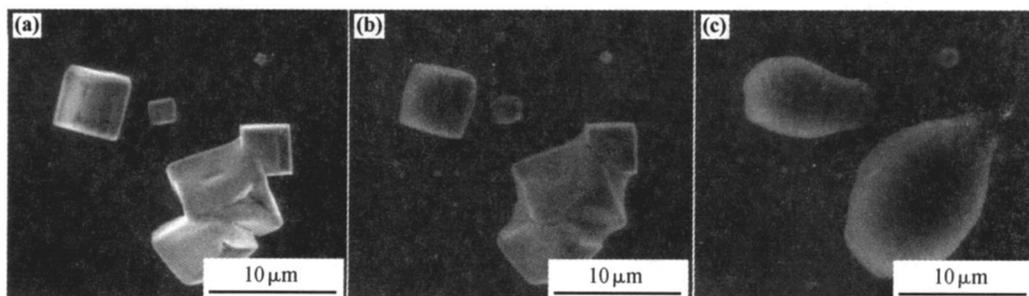


图 2 6℃ 下沉积 NaCl 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成过程 (a) 600Pa; (b) 763Pa; (c) 772Pa

Fig. 2 The micro-droplets forming on the surface of 7B04 aluminum alloy deposited by NaCl particles, 6℃

(a) 600Pa; (b) 763Pa; (c) 772Pa

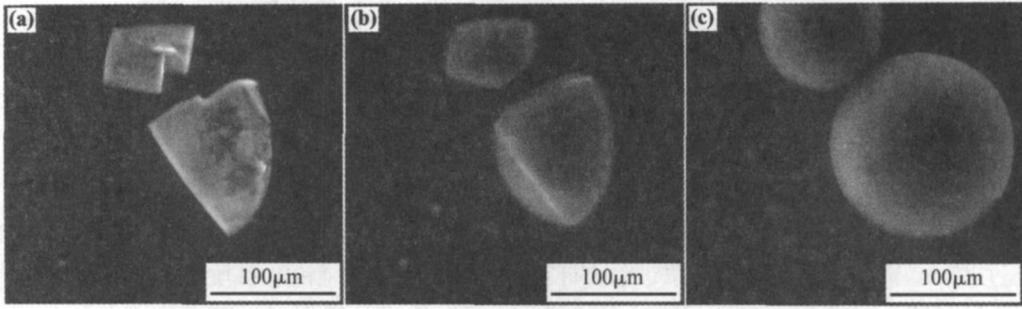


图 3 2°C 下沉积 NaCl 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成过程 (a) 580Pa (b) 595Pa (c) 605Pa
 Fig. 3 The micro-droplets forming on the surface of 7B04 aluminum alloy deposited by NaCl particles, 2°C
 (a) 580Pa (b) 595Pa (c) 605Pa

根据不同温度下饱和水蒸气压数值, 将水汽压值转换为相对湿度数据 (表 2), 在 10°C, 6°C 和 2°C 下, 沉积 NaCl 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成的临界相对湿度分别为 81.3%, 82.6% 和 85.7%。由表 2 可知, 随着温度的增加, 铝合金表面形成微液滴的水汽压增大, 但相对湿度降低。

表 2 不同温度下微液滴形成临界相对湿度

Table 2 The critical relative humidity of micro-droplets forming at different temperature

Temperature/ °C	Saturated vapor pressure/Pa	Critical vapor pressure /Pa	Critical relative humidity/%
10	1227.8	998	81.3
6	935.0	772	82.6
2	705.8	605	85.7

2.2 NaNO₃ 微粒沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成过程

对 NaNO₃ 微粒沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成进行模拟 (见图 4), 在 10°C, 6°C 和 2°C 下, 沉积 NaNO₃ 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成的临界水汽压力分别为 1010Pa, 789Pa, 637Pa, 临界相对湿度分别为 82.3%, 84.4% 和 90.3%。随着温度的升高, 其临界水汽压力增加, 临界相对湿度降低。

2.3 Na₂SO₄ 微粒沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成过程

图 5 为 Na₂SO₄ 微粒沉积下 7B04 铝合金表面微液滴形成过程模拟, 在 10°C, 6°C 和 2°C 下, 沉积 Na₂SO₄ 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成的临界

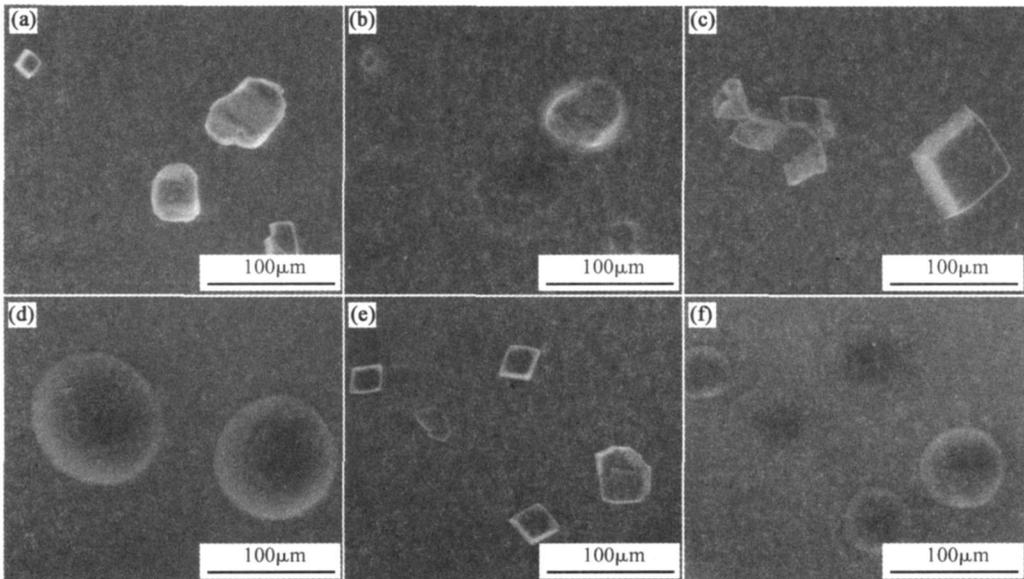


图 4 沉积 NaNO₃ 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成过程 (a) 10°C /980Pa (b) 10°C /1010Pa
 (c) 6°C /700Pa (d) 6°C /789Pa (e) 2°C /500Pa (f) 2°C /637Pa

Fig. 4 The micro-droplets forming on the surface of 7B04 aluminum alloy deposited by NaNO₃ particles (a) 10°C /980Pa
 (b) 10°C /1010Pa (c) 6°C /700Pa (d) 6°C /789Pa (e) 2°C /500Pa (f) 2°C /637Pa

水汽压力分别为 1170Pa、915Pa 和 720Pa，临界相对湿度分别为 95.3%、97.9% 和 100%。同样，临界水

汽压和临界相对湿度与 NaCl、NaNO₃ 变化趋势一致。

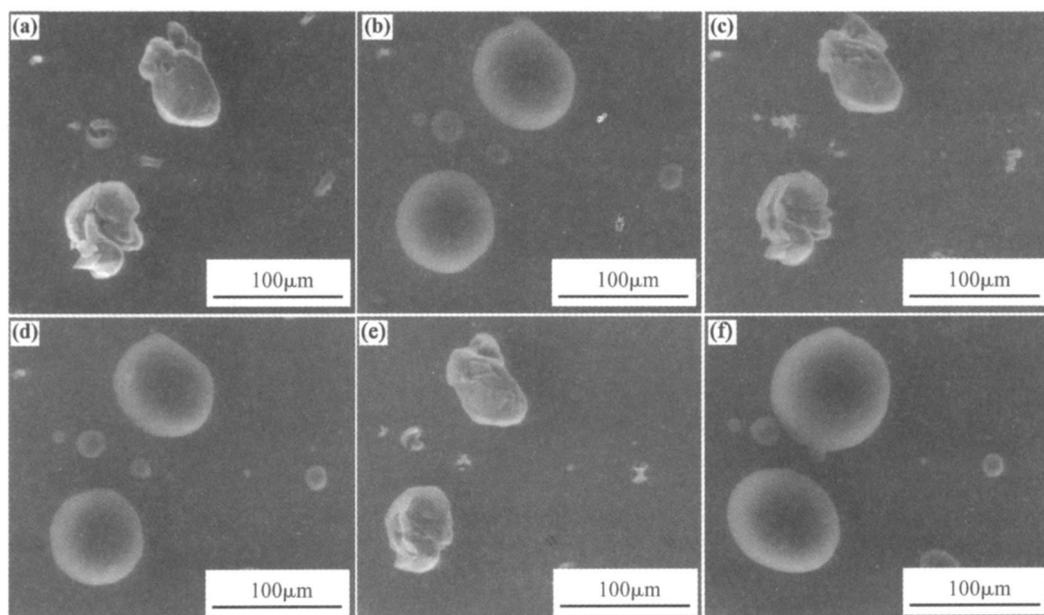


图 5 沉积 Na₂SO₄ 颗粒的 7B04 铝合金表面微液滴形成过程 (a) 10°C / 900Pa (b) 10°C / 1170Pa (c) 6°C / 750Pa (d) 6°C / 915Pa (e) 2°C / 660Pa (f) 2°C / 720Pa

Fig 5 The micro-droplets forming on the surface of 7B04 aluminum alloy by deposited by Na₂SO₄ particles (a) 10°C / 900Pa (b) 10°C / 1170Pa (c) 6°C / 750Pa (d) 6°C / 915Pa (e) 2°C / 660Pa (f) 2°C / 720Pa

2.4 分析讨论

大气腐蚀涉及的是一个影响因素众多的极少量液相和大量固相、气相共存的多相体系。其中环境相对湿度和固体沉积物的性质是两个重要的参数。

图 6 为三种无机盐沉积时铝合金表面在 2°C、6°C、10°C 时微液滴形成的临界相对湿度曲线。图 6 显示 NaCl 沉积时临界相对湿度最小，最易促成铝合金表面微液滴的形成，NaNO₃ 次之，Na₂SO₄ 最大；当温度升高时，临界相对湿度均呈下降趋势，表明温度升高，金属表面越易发生大气腐蚀。

与微液滴形成的临界相对湿度随温度的变化趋势鲜见报道，本研究对三种无机盐数据采用简单的直线拟合，外推至 20°C，可得 20°C 时 NaCl、NaNO₃ 和 Na₂SO₄ 沉积时铝合金表面形成微液滴的临界相对湿度分别为 76.5%、71.6% 和 89.5%，该结果与文献^[1]结果一致。

表 3 为三种无机盐在 0°C、10°C、20°C 时的溶解度，由表 3 可知，在 0~20°C 之间，同种无机盐的溶解度随着温度的增加而升高，即温度越高，其越容易溶于水，与临界相对湿度降低的趋势吻合；但相同温度时不同无机盐沉积时的临界相对湿度变化趋势与溶解度变化趋势有所差异，表明铝合金表面微液滴的形成与固体沉积物的性质关系紧密。

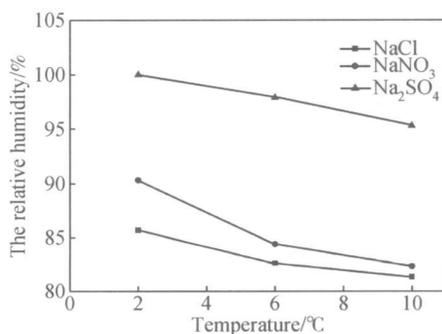


图 6 铝合金表面微液滴形成的临界相对湿度
Fig 6 The critical relative humidity of micro-droplet forming on the 7B04 aluminum alloy surface

表 3 三种无机盐不同温度下的溶解度表 (mol/100g)
Table 3 The solubility of different inorganic salt at different temperature (mol/100g)

	0°C	10°C	20°C
NaCl	0.610	0.612	0.614
NaNO ₃	0.859	0.951	1.031
Na ₂ SO ₄	0.035	0.064	0.137

不同种类无机盐吸水溶解性能决定于其本身的物理性质，特别是化学键的种类。基于密度泛函理论的第一原理方法已经成功地应用于体系的电子结构及化学键的计算上^[5]，本研究利用 Material Studi-

os 软件中的 Castep 模块对临界湿度相差较大的 NaCl 和 Na_2SO_4 进行了第一原理计算, 得到其电子分布 (图 7) 和各原子电荷数 (表 4)。图 7 显示 NaCl 晶体中的电子分别局限在 Na 原子和 Cl 原子周围, 结合表 4 的 Na 和 Cl 电荷数, 可以确定 NaCl 以离子键形式存在; 而 Na_2SO_4 晶体中大部分电子局限在 Na 和 SO_2 周围, 但还有一部分巡游在外 (箭头所指处), 这一结果表明 Na_2SO_4 中主要为离子键, 但含部分共价键, 由于溶解时水分子需要更多的能量破坏其共价键, 所以降低了 Na_2SO_4 的吸水溶解性能。

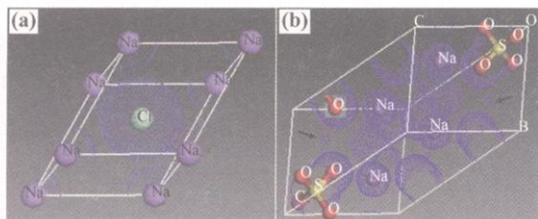


图 7 无机盐 NaCl Na_2SO_4 电子态分布

(a) NaCl (b) Na_2SO_4

Fig. 7 The electron distribution of NaCl and Na_2SO_4

(a) NaCl (b) Na_2SO_4

表 4 NaCl Na_2SO_4 晶体中各元素电荷数

Table 4 The charge of elements in NaCl and Na_2SO_4

NaCl		Na_2SO_4	
Element	Charge/e	Element	Charge/e
Na	0.51	Na	0.77
Cl	-0.51	S	2.11
		O	-0.91

3 结 论

(1) 铝合金表面沉积无机盐时, 微液滴形成临

界相对湿度与无机盐种类和温度密切相关。

(2) 2~10℃里, 同温度下 NaCl 沉积最易促使铝合金表面微液滴的形成, 最易为大气腐蚀发生创造条件, NaNO_3 次之, Na_2SO_4 最难。

(3) 相同无机盐沉积时, 温度越高, 微液滴形成的临界相对湿度越低, 临界水汽压力越高。

参考文献:

- [1] 王佳. 无机盐微粒沉积和大气腐蚀的发生和发展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(3): 155-158
- [2] STRATMANN M, STREECKEL H. On the atmospheric corrosion of metals which are deposited with thin electrolyte layers [J]. Corros Sci 1990, 30: 681-714
- [3] 张际标, 王燕华, 姜应律, 等. 微液滴现象与大气腐蚀 I: 微液滴的形成与扩展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(4): 207-210
- [4] 张际标, 王佳, 王燕华. 微液滴现象与大气腐蚀 II: 微液滴现象的电化学表征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(5): 282-285
- [5] 张际标, 王佳, 王燕华. 微液滴现象与大气腐蚀 III: 干湿交替下微液滴的扩展行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(3): 151-154
- [6] NEUFELD A K, COLE S, BOND M, *et al*. The initiation mechanism of corrosion of Zinc by sodium chloride particle deposition [J]. Corros Sci 2002, 44: 555-572
- [7] 屈庆, 严川伟, 白玮, 等. NaCl 在 A3 钢大气腐蚀中的作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(3), 160-163
- [8] 屈庆, 严川伟, 万晔, 等. NaCl 沉积对 Zn 大气腐蚀产物影响的 FTIR 光谱研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 16-18
- [9] 刘文剑. Eu_2S Eu_2S_2 电子结构和化学键的密度泛函理论研究 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1998, 4: 23-29

Investigation of Micro-droplets Forming on Surface of 7B04 Aluminum Alloy Deposited by Inorganic Salt

GUO Meng-qiu CAI Jian-ping LIU Ming SUN Zhi-hua ZHANG Xiao-yun

(Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095, China)

Abstract The effect of NaCl , NaNO_3 and Na_2SO_4 particles on the micro-droplet forming of aluminum surface was investigated using environmental scanning electron microscope (ESEM). The results show that the micro-droplets are easier to form on 7B04 aluminum alloy surface when there are inorganic salt particles and results in atmosphere corrosion; the critical vapor pressure of micro-droplets forming increases while the critical relative humidity decreases for the same inorganic salt with raising temperature. In the research temperature range, the critical relative humidity of micro-droplets forming is lowest while NaCl particles deposit. The abilities of causing atmospheric corrosion (from strongest to weakest) are NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 .

Key words environmental scanning electron microscope; micro-droplets; critical relative humidity; atmospheric corrosion