

# Li 含量对 Al-Li 合金在酸性 NaCl 水溶液中 腐蚀行为的影响

王赫男, 刘春忠, 鲁 玲, 栗仁山, 林 地

(沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136)

**摘 要:** 真空熔炼制备 1%和 2%(质量分数)Li 的 Al-Li 二元模型合金, 研究 Li 含量对其在 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性水溶液中电化学腐蚀行为的影响。采用自腐蚀电位和电化学阻抗 (EIS) 评价纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金的耐蚀性能, 结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Mott-Schottky (M-S) 曲线对 3 种试样表面腐蚀产物膜成分和半导体特征进行分析。结果表明: 1%和 2%Li 使纯 Al 自腐蚀电位负移的同时, 耐蚀性有所提高。合金元素 Li 参与腐蚀产物膜的形成, 以 Li<sub>2</sub>O 的形式掺杂于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要成分的腐蚀产物膜中, 没有改变腐蚀产物膜的 n 型半导体特征; 但 Li<sub>2</sub>O 掺杂引起膜内氧空位浓度的降低, 是 Li 提高纯 Al 耐蚀性的主要原因。

**关键词:** Al-Li 合金; 耐蚀性; 腐蚀产物膜; 氧空位浓度

**中图分类号:** TG174.41

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)05-1445-06

新型铝锂合金的气动性好、防腐能力强、质量轻, 制造、运行和维修成本低, 在国内外已成为新一代航空飞机的关键性结构材料<sup>[1]</sup>。如空客 A350、A380、庞巴迪 C 系飞机、波音 787、C919 和 EH101 多用途直升飞机采用铝锂合金制造机身蒙皮和前部等直段、地板结构和机翼前后缘等, 用量可占机身重量的 20%以上<sup>[2]</sup>。但是在潮湿和盐雾等环境中, 商用 2 系、5 系和 8 系铝锂合金会发生点蚀<sup>[3]</sup>、晶间腐蚀<sup>[4,5]</sup>或剥蚀<sup>[6-8]</sup>等各种局部腐蚀, 导致其力学性能降低或结构件服役失效, 成为限制其应用的主要因素, 因此铝锂合金腐蚀行为及机制的研究已成为热点。

Conde 等<sup>[7]</sup>用 K-K 关系验证了电化学阻抗技术 (EIS) 在分析 8090 铝锂合金剥蚀行为的数据可靠性, 剥蚀发生的特征是 EIS 中出现第 2 个容抗弧, 从而提出铝锂合金剥蚀的等效电路和腐蚀模型, 此后该方法被广泛应用于分析铝锂合金的剥蚀<sup>[6,9]</sup>和晶间腐蚀行为<sup>[5]</sup>; J. F. Li 等<sup>[4,10]</sup>对 2 系 Al-Cu-Li 合金晶间腐蚀和剥蚀行为的机制研究较为透彻, 表明局部腐蚀发生的根本原因是:  $\theta'$  相 (Al<sub>2</sub>Cu)、T<sub>1</sub> 相 (Al<sub>2</sub>CuLi) 和基体  $\alpha$  相腐蚀微电池的形成。 $\theta'$  相在腐蚀过程中为阴极相, T<sub>1</sub> 相腐蚀初期为阳极相, 但由于活性元素 Li 的溶解导致贵金属 Cu 富集, 使其电位随浸泡时间增加而正移, 与基体  $\alpha$  相一起存在腐蚀转换机制。商用铝锂

合金腐蚀机制是合金元素综合作用的结果, 但作为铝锂合金中最重要的元素 Li 在其腐蚀过程中的作用则鲜有报道。本实验真空熔炼 Al-Li 二元模型合金, 研究 Li 含量对 Al-Li 合金在酸性含氯离子体系中电化学腐蚀行为的影响及作用机制。

## 1 实 验

用高纯 Al 和 Al-5Li 合金作为原材料, 自制真空感应熔炼炉制备 Al-1Li 和 Al-2Li 合金, 高纯 Al 作为实验对比材料。为保证成分均匀, 先熔炼再浇铸, 在 250 和 350 °C 分别对 Al-1Li 和纯 Al 及 Al-2Li 合金进行 8 h 均匀化退火。经原子吸收光谱检测 Al-1Li 和 Al-2Li 合金成分如表 1, Li 含量分别为 1.05%和 1.89%。X 射线衍射结果表明 Al-1Li 合金与纯 Al 都由  $\alpha$  相组成, Al-2Li 合金由  $\alpha$  相和  $\delta'$  (Al<sub>3</sub>Li) 相组成<sup>[11]</sup>。

电化学测试采用 Autolab PGSTAT302 电化学工作站, 标准三电极系统: 大面积铂片为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 研究试样为工作电极。试样与铜线连接后用环氧树脂进行封闭, 电化学实验前用 1000# SiC 砂纸研磨后, 乙醇冲洗, 冷风吹干, 工作面积为 1 cm<sup>2</sup>。测试溶液 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液, 用分析纯试剂和蒸馏水配制, 温度为(30±1) °C。试样在测试溶液中浸泡 30 min, 记

收稿日期: 2017-05-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51301113)

作者简介: 王赫男, 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724198, E-mail: 15042098@qq.com

表 1 Al-1Li 和 Al-2Li 合金的成分

Table 1 Composition of Al-1Li alloy and Al-2Li alloy (wt%)

Alloy	Li	Na	Ca	Mg	Si	Fe	Al
Al-1Li	1.05	0.015	0.0011	0.0011	0.007	0.001	Bal.
Al-2Li	1.89	0.015	0.0011	0.0011	0.007	0.001	Bal.

录自腐蚀电位随时间的变化。试样在自腐蚀电位下浸泡 30 min 表面形成腐蚀产物膜后, 进行电化学阻抗 (EIS) 和 Mott-Schottky (M-S) 曲线的测量。EIS 和 M-S 曲线测量均选用 10 mV 正弦波, EIS 测量频率为 100 kHz 到 0.01 Hz; M-S 曲线测量频率为 1000 Hz, 电位范围为 -0.85 ~ -0.70 V<sub>SCE</sub>, 电位从高到低方向进行扫描, EIS 和 M-S 曲线都取 50 个点。为保证数据的可靠性, 所有的电化学实验至少重复 3 次。

使用 ESCALAB250 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析腐蚀产物膜的成分。在自腐蚀电位下浸泡 30 min 获得腐蚀产物膜后, 立即放到样品室, 待真空度达到 10<sup>-7</sup> Pa 后, 进行 C 1s、Al 2p、Li 1s、O 2p 和 Cl 2p 元素的检测。X 射线采用 Al K $\alpha$  (1486.6 eV), 光斑直径为 500  $\mu$ m。元素深度分布采用能量为 0.5 keV 的 Ar 离子对样品表面进行轰击, 电流为 0.5 mA。用 XPSPEAK4.1 软件进行峰位拟合, 峰值参考相关 XPS 标准数据库。

## 2 结果与分析

### 2.1 自腐蚀电位( $E_{corr}$ )随时间的变化曲线

在温度为 30  $^{\circ}$ C 的 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中, 纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金的自腐蚀电位随浸泡时间的变化如图 1 所示。在浸泡初期纯 Al 的自腐蚀电位下降较快, 后趋于平稳, 约为 -0.825 V<sub>SCE</sub>; 而 Al-1Li 和 Al-2Li 合金自腐蚀电位随浸泡时间增加先增加后下降, 最后趋于稳定, Al-1Li 和 Al-2Li 合金的自腐蚀电位分别为 -0.885 和 -0.945 V<sub>SCE</sub>。1% 和 2% Li 的添加使纯 Al 的自腐蚀电位负移近 60 和 120 mV, 因此 Li 的添加降低纯 Al 的热力学稳定性。金属 Li 在 298 K 时的标准电极电位为 -3.04 V, 具有极高的化学活性; 且 Al-Li 合金中  $\delta'$  相是阳极相<sup>[12]</sup>, 与  $\alpha$  相能形成腐蚀微电池。因此试样一浸泡到测试溶液中合金元素 Li 立即与 Al 共同发生阳极溶解, 即



Li 的溶解导致阳极过程加速, 表现为浸泡初期自腐蚀电位上升; 且 Al-2Li 合金上升趋势较 Al-1Li 合金明显, 表明更多的 Li 发生了阳极溶解。

### 2.2 电化学阻抗 (EIS) 的测量结果

纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金在测试溶液中浸泡

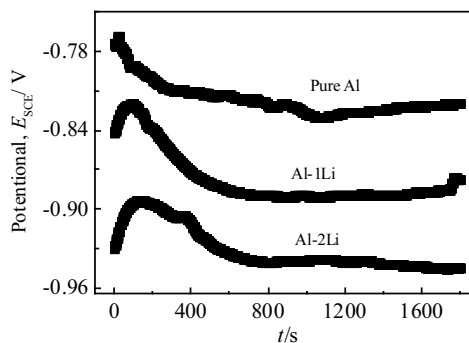


图 1 在 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金自腐蚀电位随时间的变化曲线(温度为 30  $^{\circ}$ C)

Fig.1 Curves of free corrosion potential ( $E_{corr}$ ) verse time for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy in 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 30  $^{\circ}$ C

30 min 后, 获得的 EIS 结果如图 2 所示。3 种试样的 EIS 均由 1 个高频阻抗弧和低频感抗弧组成, 具有 2 个时间常数, 其中 EIS 谱的高频容抗弧与腐蚀产物膜性质有关<sup>[6,13]</sup>, 低频感抗与溶液中 Cl<sup>-</sup> 在腐蚀产物膜表面吸附过程有关<sup>[14]</sup>。因此, 1% 和 2% Li 的添加并没有改变纯 Al 的腐蚀电化学机制; 但合金元素 Li 使容抗弧半径增大, 说明 Li 添加能增加纯 Al 表面的腐蚀产物膜的耐蚀性, 且 Al-2Li 合金腐蚀产物膜耐蚀性高于 Al-1Li 合金。

3 种试样腐蚀过程具有 2 个时间常数, 采用图 3 的等效电路对 EIS 曲线进行拟合, 拟合曲线和结果分别如图 2 实线和表 2 所示。其中  $R_s$  为溶液电阻,  $Q$  为腐蚀产物膜的常相位角元件,  $L$  为电感,  $R_L$  为吸附过程的电阻,  $R_f$  为除吸附电阻外的腐蚀产物膜电阻, 由于体系存在高频相移, 高频区域曲线拟合存在一定误差。结果表明, 1% 和 2% Li 添加到纯 Al 中降低了腐蚀产物膜的电容; 以  $(R_f+R_L)$  作为腐蚀产物膜耐蚀性的评价标准, 可知纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物的总电阻分别为 337.83、496.04 和 660.31  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 合金元素 Li 增加纯 Al 的反应电阻, 提高其耐蚀性能。界面电容值的降低和腐蚀产物总电阻的增加说明 Li 添加能提高纯 Al 的耐蚀性能。

## 3 讨论

自腐蚀电位测量结果表明 Li 添加降低纯 Al 的热力学稳定性, 因此含 Li 试样更易发生阳极过程。但是 EIS 的结果表明 Li 添加能够提高纯 Al 的耐蚀性, 说明含 Li 合金表面生成的腐蚀产物耐蚀性能必然高于

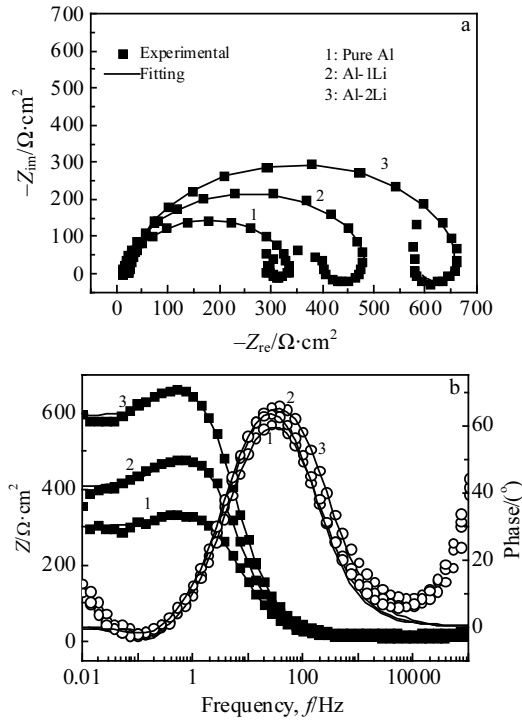


图 2 自腐蚀电位下纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金电化学阻抗结果  
 Fig.2 Electrochemical impedance spectra for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy at free corrosion potential: (a) Nyquist and (b) Bode

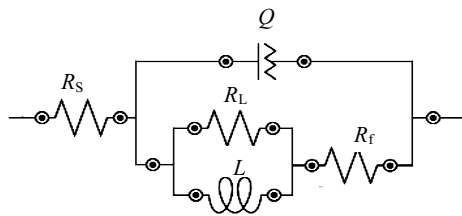


图 3 电化学阻抗 (EIS) 数据拟合的等效电路  
 Fig.3 Fitting equivalent circuit of electrochemical impedance spectra

表 2 纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金电化学阻抗拟合结果  
 Table 2 Fitting result of EIS for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy

Material	Pure Al	Al-1Li	Al-2Li
$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	13.58	11.79	22.7
$Q$	$1.359\times 10^{-4}$	$9.818\times 10^{-5}$	$7.311\times 10^{-5}$
$n$	0.90	0.91	0.93
$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	290	397.9	572.7
$L/\text{H}\cdot\text{cm}^2$	23.36	66.88	70.54
$R_L/\Omega\cdot\text{cm}^2$	47.83	98.14	87.61

纯 Al, 能阻碍阳极过程的再进行。为确定合金元素 Li 在纯 Al 腐蚀过程中的作用机制, 下面从腐蚀产物的成分及具有的半导体特征 (电子结构) 这两个方面进行分析。

### 3.1 腐蚀产物膜成分

纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金在溶液中浸泡 30 min 后, 对试样表面形成的腐蚀产物进行 XPS 测试和对数据进行拟合, 结果如图 4 和表 3 所示。对合金内金属元素、O 1s 和 Cl 2p 进行分析, 以 C 1s 作为标准。结果表明纯 Al 腐蚀产物膜表面含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的 Cl, Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物膜表面除含有上述成分外, 少量的  $\text{Li}_2\text{O}$  同时存在于腐蚀产物膜中, 且 Li 的含量分别为 1.35 at% 和 2.50 at%。因此可以确定在该酸性含 Cl 体系中, 合金元素 Li 会参与腐蚀产物的成膜过程, 并以氧化物的形式存在于腐蚀产物膜中。有研究表明在纯 Al 腐蚀的过程中 Cl 起着至关重要的作用<sup>[15]</sup>, 但本实验结果表明 3 种试样表面的 Cl 含量无明显区别, 即 Li 合金化导致纯 Al 耐蚀性提高在于腐蚀产物中 Li 含量不同。

对 Al 2p 进行分峰并计算峰面积比, 发现 3 种试样腐蚀产物膜中 Al 的氧化态峰面积占总面积的分数分别为: 59.79% (纯 Al)、67.70% (Al-1Li 合金) 和 88.76% (Al-2Li 合金), 说明随 Li 含量的增加 Al 的氧化程度增加。

对 Al-2Li 合金腐蚀产物膜的 Al 2p 和 Li 1s 进行 XPS 深度分析, 结果如图 5。随 Ar 离子溅射时间的增加, 腐蚀产物膜中的金属 Al 氧化态峰面积比逐渐降低, 单质态 Al 峰面积比逐渐增加, 当溅射时间增加到 150 s 时 Al-2Li 合金腐蚀产物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰面积明显小于单质 Al, 此时试样表面已经含有少量的氧化物; 合金中的  $\text{Li}_2\text{O}$  随溅射时间的增加逐渐减少, 溅射 150 s 后已基本检测不到 Li 1s 峰, 说明合金元素 Li 只存在于腐蚀产物膜的表层。

### 3.2 腐蚀产物膜结构的半导体特征

M-S(Mott-Schottky) 曲线是研究具有半导体特征的腐蚀产物膜或钝化膜电子特征的一种原位分析方法, 在 Helmholtz 层电容和表面态电容可以忽略时, 试样表面腐蚀产物膜的空间电荷层电容 ( $C_{sc}$ ) 与其施加电极电位 ( $E$ ) 之间满足 M-S 关系, 即<sup>[16,17]</sup>:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

式中,  $N$  是载流子密度 (n 型半导体为  $N_d$ , p 型半导体为  $N_a$ ),  $\epsilon$  为介电常数,  $\epsilon_0$  为真空介电常数 ( $8.854\times 10^{-14}$  F/cm),  $q$  为电子电荷 ( $e$  代表电子,  $-e$  代表电子空穴),  $k$  为 Boltzmann 常数 ( $1.38\times 10^{-23}$  J/K),

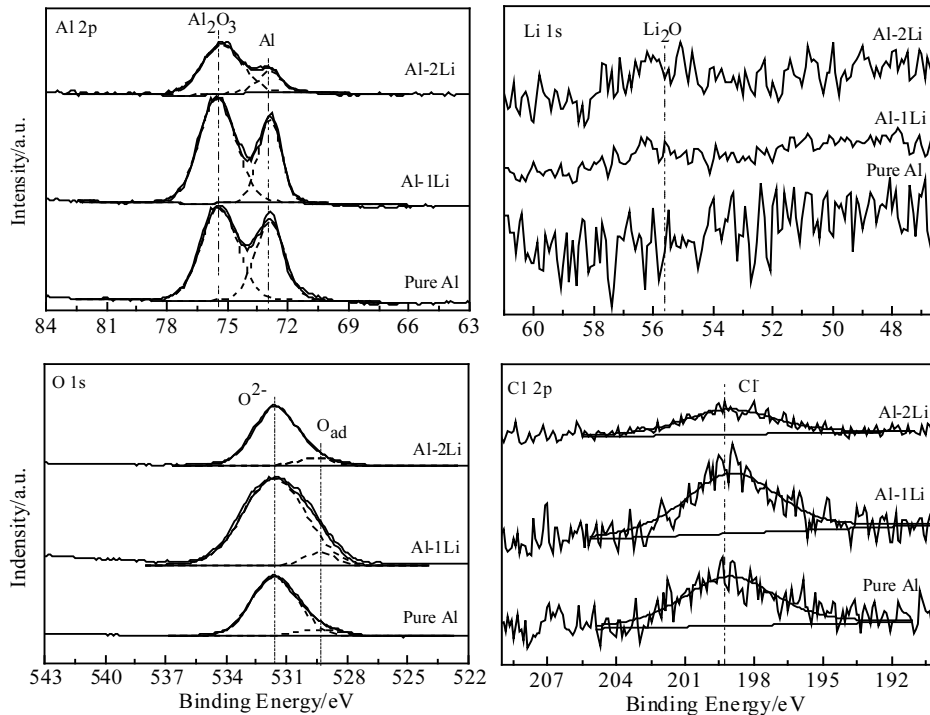


图 4 纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物膜表面的 Al 2p、Li 1s、O 1s 和 Cl 2p 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS-spectra of Al 2p, Li 1s, O 1s and Cl 2p corrosion product films of pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy

表 3 纯 Al、Al-1Li 合金和 Al-2Li 合金腐蚀产物膜成分

Table 3 Composition of corrosion product films for pure Al,

Al-1Li alloy and Al-2Li alloy (at%)

As received	Li 1s	Al 2p	O 1s	Cl 2p
Pure Al	—	45.85	53.36	0.79
Al-1Li	1.35	43.68	54.33	0.64
Al-2Li	2.50	45.44	51.12	0.94

$T$  为绝对温度,  $E_{fb}$  为平带电位。M-S 关系表明空间电荷层电容与施加电位满足直线关系, p 型半导体特征直线斜率为负, n 型半导体特征斜率为正。纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金自腐蚀电位下浸泡 30 min 后获得的 M-S 曲线如图 6 所示, 从图中可知 3 种试样腐蚀产物膜 M-S 曲线斜率均为正值, 具有 n 型半导体特征, 即 Li 在钝化膜中掺杂没有改变纯 Al 腐蚀产物膜的半导体特征。对 M-S 曲线进行拟合获得斜率值, 以  $Al_2O_3$  的介电常数(8.6)进行计算<sup>[15,18]</sup>, 获得的载流子密度( $N_d$ )和平带电位( $E_{fb}$ )见表 4。纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物膜中的载流子密度分别为  $1.345 \times 10^{20}$ ,  $1.114 \times 10^{20}$  和  $0.879 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , 该载流子密度的数量级与文献中报道的结果相符合<sup>[15]</sup>, 即 1%Li 和 2%Li 降低了纯 Al 腐蚀产物膜中的载流子密度。研究结果表明<sup>[16]</sup>, 金属或合金的耐蚀性与其表面形成的钝化膜或

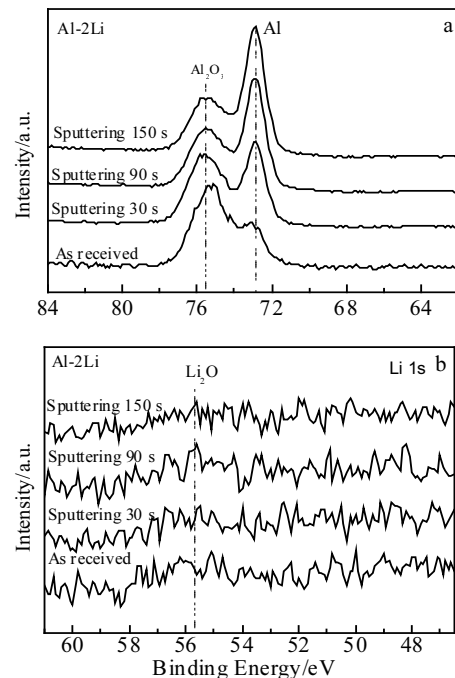


图 5 Al-2Li 合金腐蚀产物膜 Al 2p 和 Li 1s 的 DP-XPS 图谱  
Fig.5 Depth-XPS spectra of Al 2p (a) and Li 1s (b) for Al-2Li alloy corrosion product film

腐蚀产物膜内的载流子密度具有相关性, 即载流子浓度越低, 合金的耐蚀性越高。同时电容测量的结果表明合金元素 Li 掺杂到腐蚀产物膜中降低了界面电容, 有利于腐蚀产物膜稳定性的提高。

在平带电位  $E_{fb}$  下, 腐蚀产物膜的费米能级 ( $E_F$ ) 与测试溶液的氧化还原电极相等, 电极表面和溶液无电荷转移; 当电位  $E$  高于  $E_{fb}$  时, 电子从电极转移到溶液后, 引起电极耗尽层出现, 半导体电极中可以移动的载流子很少, 因此可降低电子转移速率; 而当电位  $E$  低于  $E_{fb}$  时, 电子从溶液转移到电极表面, 引起电极富集层出现, 半导体表面如同裸露的金属表面<sup>[19]</sup>。纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物的  $E_{fb}$  分别为 -1.829、-1.752 和 -1.763  $V_{SCE}$ , 均明显低于相应的自腐蚀电位, 说明在测试溶液中 3 种试样腐蚀产物膜表面都处于耗尽层, 电子在试样表面与溶液中转移比较困难, 说明腐蚀产物膜具有保护作用。

在 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L  $H_2SO_4$  酸性水溶液中, 1% 和 2%Li 的添加使纯 Al 的自腐蚀电位负移, 使其具有更高的化学活性, 导致含 Li 试样一浸入到测试溶液中即会发生 Li 与 Al 的共同阳极溶解过程, 使自腐蚀电位随时间增加而大幅度增加。若溶解产生的  $Li^+$  进入到溶液中应会引起纯 Al 的腐蚀加剧; 但 EIS 结果却表明 Li 合金化能提高纯 Al 的耐蚀性, 说明 Li 的阳

极过程会参与纯 Al 的腐蚀产物膜的形成。即: 伴随着金属阳极溶解, 酸性水溶液中  $H^+$  发生还原反应导致试样阴极部位 pH 值升高, 阳极溶解产生的  $Me^{n+}$  发生次生反应, 在试样表面形成腐蚀产物膜, XPS 的结果证明了具有极高化学活性的合金元素 Li 以  $Li_2O$  的形式存在于腐蚀产物膜中, 示意图如图 7。同时越多的 Li 参与阳极过程就会导致其表面生成含更多  $Li_2O$  的腐蚀产物, XPS 的结果表明 Al-2Li 合金腐蚀产物膜中 Li 的含量高于 Al-1Li 合金, 同时试样的耐蚀性与腐蚀产物膜中的  $Li_2O$  含量也具有正相关性, 即含量越高, 试样的耐蚀性能越高, 所以 3 种试样耐蚀性由高到低的顺序为: Al-2Li>Al-1Li>纯 Al。

合金元素在具有半导体性能的腐蚀产物膜中掺杂会影响缺陷的种类或数量, 从而影响合金的耐蚀性能。当 Li 的氧化物形成后, 其周围部位必然会贫 Li, 进一步氧化需合金内部 Li 向外扩散, 由于 Li 在 Al 中具有较高的扩散系数<sup>[12]</sup>, 且原子半径很小, 其扩散过程必不受阻, 但实验用合金中 Li 含量较低, 因此  $Li_2O$  只能少量存在于腐蚀产物表面, 且随溅射深度增加而减少。当腐蚀产物膜形成后, 阴阳离子在腐蚀产物膜中扩散将成为腐蚀产物膜生长的主要步骤, 一般认为在密堆晶体结构中阴、阳离子都通过空位 (缺陷) 进行扩散<sup>[20]</sup>。微量合金元素 Li 在以  $Al_2O_3$  为主要成分的腐蚀产物膜中掺杂后没改变纯 Al 具有的 n 型半导体特征, n 型半导体中为金属离子过剩型 (氧离子不足型) 氧化物, 内部缺陷为间隙金属离子或氧空位。Dienes<sup>[21]</sup> 根据极化离子壳模型计算的  $Al_2O_3$  单晶中主要缺陷的生成能 (表 5), 在  $Al_2O_3$  中生成氧空位所需的能量最低 (3.5 eV), 同时氧空位迁移到最临近空位所需的迁移活化能也最小 (2.9 eV),  $Al^{3+}$  空位的生成能为 9.1 eV, 迁移活化能为 6.6 eV, 从其缺陷形成能和迁移活化能来看,  $Al_2O_3$  中主要缺陷应为氧空位。M-S 曲线拟合结果表明 Li 掺杂降低纯 Al 腐蚀产物中的载流子密度, 即降低  $Al_2O_3$  的氧空位浓度, 使通过氧空位迁移导致的腐蚀产物生长过程变得更加困难, 从而提高纯 Al 的耐蚀性能。

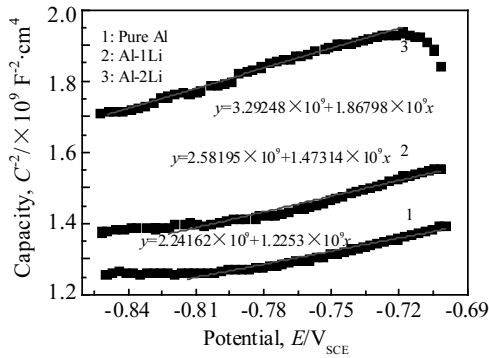


图 6 纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物的 Mott-Schottky 曲线

Fig.6 Mott-Schottky curves of corrosion product films formed at free corrosion potentials for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy

表 4 纯 Al、Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物的 M-S 曲线的拟合结果

Table 4 Fitting results of M-S curves of corrosion product films for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy

	Al	Al-1Li	Al-2Li
$N_d/cm^{-3}$	$1.345 \times 10^{20}$	$1.114 \times 10^{20}$	$0.879 \times 10^{20}$
$E_{fb}/V_{SCE}$	-1.829	-1.752	-1.763

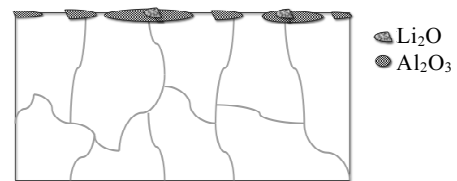


图 7 Al-1Li 和 Al-2Li 合金腐蚀产物膜示意图

Fig.7 Sketch map of corrosion product films for Al-1Li alloy and Al-2Li alloy

表 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中缺陷生成能Table 5 Formation energy of defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> signal crystal

Defect type	Al <sup>3+</sup>		O <sup>2-</sup>	
	Vacancy	Interstitial	Vacancy	Interstitial
Formation energy/eV	9.1	10.8	3.5	10.5

## 4 结 论

1) 在 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性水溶液中, Li 添加使纯 Al 自腐蚀电位负移, 热力学稳定性降低。3 种试样的 EIS 阻抗谱均由高频容抗弧和低频感抗弧组成, Li 虽没改变纯 Al 的电化学腐蚀机制, 但却增加其反应体系电阻, 使耐蚀性有所提高。耐蚀性由高到低的顺序为: Al-2Li> Al-1Li>纯 Al。

2) 纯 Al 表面腐蚀产物膜由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 有少量 Cl<sup>-</sup> 吸附; Li 参与其表面腐蚀产物膜的形成, 并以 Li<sub>2</sub>O 形式存在于腐蚀产物中, 且 Al-2Li 合金腐蚀产物膜中 Li<sub>2</sub>O 含量高于 Al-1Li 合金。

3) Li<sub>2</sub>O 掺杂没改变纯 Al 腐蚀产物膜具有的 n 型半导体特征, 却使氧空位密度大大降低, 是其耐蚀性提高的主要原因。

### 参考文献 References

- [1] Gupta R K, Nayan N, Nagasireesha G *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2006, 420(S1-2): 228
- [2] Chen Jian (陈 建). *Civil Aircraft Design and Research*(民用飞机设计与研究)[J], 2010(1): 39
- [3] Moore K L, Sykes J M, Hogg S C *et al. Corros Sci*[J], 2008, 50(11): 3221
- [4] Li J F, Zheng Z Q, Jiang N *et al. Mater Corros*[J], 2005, 56(3): 192
- [5] Damborenea J J, Conde A. *J Br Corros*[J], 2000, 35(1): 48
- [6] Su J X, Zhang Z, Shi Y Y *et al. Mater Corros*[J], 2006, 57(6): 484
- [7] Conde A, Damborenea J J. *Electrochim Acta*[J], 1998, 43(8): 849
- [8] Wang X H, Wang J H, Yue X *et al. Mater Des*[J], 2015, 67(2): 596
- [9] Li J F, Zheng Z Q, Li S C *et al. Mater Corros*[J], 2007, 58(4): 273
- [10] Li J F, Li C X, Peng Z W *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 460(1-2): 688
- [11] Liang Yu(梁 宇), Wang Henan(王赫男), Liu Chunzhong(刘春忠). *Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering*(沈阳航空工业学院学报)[J], 2005, 32(2): 48
- [12] Ambat R, Prasad R K, Dwarakadasa E S. *Corros Sci*[J], 1995, 37(8): 1253
- [13] Xue Y, Wang X J, Yan Z T *et al. Chin J Aeronaut*[J], 2011, 24(5): 681
- [14] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 109
- [15] Zhang B, Li Y, Wang F H. *Corro Sci*[J], 2007, 49(4): 2071
- [16] Morrison S R. Translated by Wu Huihuang(吴辉煌). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode*(半导体与金属氧化膜的电化学)[M]. Beijing: Science Press, 1988: 126
- [17] Fernandes J C S, Picciochi R, Belo M D C *et al. Electrochim Acta*[J], 2004, 49(26): 4701
- [18] Schultz J W, Lohrengel M M. *Electrochim Acta*[J], 2000, 45(15-16): 2499
- [19] Oguzie E E, Li J B, Liu Y Q *et al. Electrochim Acta*[J], 2010, 55(17): 5028
- [20] Luo Shiyong(罗世勇), Zhang Jiayun(张家芸). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2001, 23(5): 414
- [21] Dienes G J, Welch D O, Fisher C R *et al. Phys Rev*[J], 1975, 80(B11): 3060

## Effect of Li Content on Electrochemical Corrosion Behavior for Al-Li Alloy in Acidic NaCl Solution

Wang Henan, Liu Chunzhong, Lu Ling, Li Renshan, Lin Di  
(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Influences of 1 wt% and 2 wt% Li addition on the electrochemical corrosion behavior of pure Al in 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acidic solution were studied. Corrosion resistance of the alloys was tested by free corrosion potential and electrochemical impedance spectrum (EIS). The composition and semiconducting properties of corrosion product films for pure Al, Al-1Li alloy and Al-2Li alloy formed at free corrosion potential were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Mott-Schottky (M-S) approach, respectively. The results show that when the free corrosion potential of pure Al shifts in more active direction after Li addition, its corrosion resistance is improved. Li, with high chemical activity, could participate in the film formation process and exist as Li<sub>2</sub>O together with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the product films. M-S plots reveal that Li addition does not change n-type semiconductor of the corrosion product film on pure Al. But the Li addition into pure Al decreases the oxygen vacancy concentration in corrosion product films; as a result, the corrosion resistance of the alloys is increased.

**Key words:** Al-Li alloy; corrosion resistance; corrosion product film; oxygen vacancy concentration

Corresponding author: Wang Henan, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials Science and Technology, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89724198, E-mail: 15042098@qq.com