



时效制度对挤压 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金电化学腐蚀性能的影响

孙擎擎^{1,2}, 董朋轩¹, 孙睿吉¹, 陈启元², 陈康华¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用开路电位、循环极化曲线、电化学阻抗谱及腐蚀形貌表征等研究不同时效制度下 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金分别在 3.5%NaCl(质量分数)以及 10 mmol/L NaCl + 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀行为。结果表明: 4 种时效制度处理后, 挤压铝合金耐局部腐蚀能力由大到小的顺序依次为 T76+T6、T76、T77、T6。试样在 10 mmol/L NaCl+0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液中主要发生点蚀, 从循环阳极极化曲线上可以观察到明显的点蚀电位和点蚀转换电位; 在 3.5%NaCl 溶液中发生点蚀和晶间腐蚀。利用点蚀电位 ϕ_b 以及点蚀电位与自腐蚀电位的差值 ($\phi_b - \phi_{corr}$) 表征局部腐蚀发生的难易程度, 自腐蚀电位和再钝化电位的差值 ($\phi_{corr} - \phi_{rep}$) 表征局部腐蚀的发展程度。另外, 表征了试样的硬度和导电率等性能, 发现与峰时效相比, 三级时效处理后的合金的硬度并无显著降低, 且 T76+T6 态的硬度稍大于 T77 态的。可见扩大三级时效的回归时间窗口、降低回归温度, 可使合金同时获得更优异的强度和耐蚀性能。

关键词: Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金; 时效制度; 电化学腐蚀; 腐蚀形貌

中图分类号: O646.6

文献标志码: A

Effect of ageing process on electrochemical corrosion property of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy

SUN Qing-qing^{1,2}, DONG Peng-xuan¹, SUN Rui-ji¹, CHEN Qi-yuan², CHEN Kang-hua¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu Al alloy was investigated. The open circuit potential (OCP), cyclic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed in 3.5% (mass fraction) NaCl and 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions. The results show that the resistance to localized corrosion of various ageing processes according to decreasing order is T76+T6, T76, T77, T6, as deduced from electrochemical parameters, such as OCP, corrosion potential, repassivation potential, pitting potential, pitting transition potential, linear polarization resistance, corrosion current density and charge transfer resistance of EIS. Corrosion morphologies indicate that pitting corrosion is the main corrosion form for Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloy in the solution of 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄, which can be testified by the occurrence of pitting potential and pitting transition potential in its cyclic polarization curves. Being different from 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄, the pitting corrosion and intergranular corrosion (IGC) can be observed in 3.5% NaCl solution. ϕ_b , ($\phi_b - \phi_{corr}$), and ($\phi_{corr} - \phi_{rep}$) were used as criteria to evaluate the localized corrosion. Additionally, the influence of ageing process on the hardness and conductivity was also discussed. T76+T6 shows the least decline of hardness comparing to T6 and the best corrosive resistance amongst the four ageing processes.

Key words: Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloy; ageing process; electrochemical corrosion; corrosion morphology

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB619502, 2010CB731701); 国家自然科学基金重点资助项目(51134007); 湖南省自然科学基金资助项目(12JJ6040); 国家自然科学基金资助项目(51201186); 国家重大科研仪器设备研制专项资助项目(51327902)

收稿日期: 2014-07-15; **修订日期:** 2014-10-30

通信作者: 陈康华, 教授, 博士; 电话: 0731-88830714; E-mail: Khchen@csu.edu.cn

Al-Zn-Mg-Cu 合金是时效强化型合金,时效强化是其获得高强度的主要手段^[1-2]。时效工艺的研究始终是该系合金研发的重要内容之一。单级时效处理(T6)能析出高密度的晶内析出相,故可获得较高的强度,但耐蚀性较差^[3];双级过时效处理(T7X)的晶界析出相变得粗大、连续,可得到较高的耐蚀性,但强度降低较多^[4];回归再时效(Retrogression and re-ageing heat treatments, RRA)能同时兼顾强度和耐蚀性的要求,是目前较好的一种时效制度,但不利于厚板的处理^[5]。RRA 是在峰时效 T6 的基础上进行一个回归和再时效,回归温度要高于峰时效温度,再时效类似于 T6。RRA 组织特征是晶内呈细小析出,以保证合金的强度;晶界呈粗大不连续析出,类似双级过时效处理,提高合金的耐蚀性。产生此组织特征的原因是晶界、晶内析出相与基体界面能不一致,从而导致了高温回归过程中溶解程度的差异。回归过程中,晶内析出相与基体呈共格或半共格关系,能量较高,不稳定,发生回溶现象;晶界析出相与基体呈非共格关系,能量较低,较稳定,发生粗化且呈断续分布;后续的再时效处理晶内析出相重新析出^[6]。

回归温度和时间不仅影响合金的力学性能,而且对腐蚀性能有较大影响,如局部腐蚀(点蚀、晶间腐蚀)^[7]、剥落腐蚀^[8-9]和应力腐蚀^[10]。7B50 铝合金在飞机上应用广泛,本文作者以 7B50 铝合金主合金元素 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 挤压材为研究对象,在传统高温短时 T77 工艺的基础上,通过扩大回归时间窗口、降低回归温度,研究了更利于厚板处理的 T76+T6 时效制度对铝合金硬度、导电率和电化学腐蚀性能的影响,并与单级时效 T6 态和双级再时效 T76 态的铝合金性能进行对比。

1 实验

待研究材料为实验室自制,其组成为商用 7B50 铝合金的主成分,即 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu(质量分数),不含其他任何微合金元素。熔铸材料为高纯 Al、高纯 Mg、高纯 Zn 和 Al-Cu 二元合金,熔铸温度为 700~740 ℃,采用 C₂Cl₆ 精炼之后浇模。待铸锭冷却后,在 460 ℃下均匀化处理 24 h,随后在 410 ℃下热挤压,挤压比为 12.2。固溶制度为升温 1 h 至 480 ℃后保温 0.5 h,然后进行时效处理。时效制度有峰时效 T6 (120 ℃、24 h,空冷),二级时效 T76((120 ℃、24 h,空冷)+(160 ℃、8 h,水冷)),回归再时效 T77((120 ℃、24 h,空冷)+(180 ℃、0.5 h,水冷)+(120 ℃、24 h,空

冷))以及过时效再时效 T76+T6((120 ℃、24 h,空冷)+(160 ℃、8 h,水冷)+(120 ℃、24 h,空冷))。采用线切割机将样品加工成 15 mm×15 mm×8 mm,打磨(依次用 400、800、2000 号的金相砂纸),氧化铝粉抛光,超声清洗(依次为去离子水、乙醇和去离子水),冷风吹干待用。

使用上海材料试验机厂 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计对试验样品进行硬度测试,直径为 5 mm 的钢球压头,加载压力为 613 N,采用 25 倍工具显微镜测量压痕对角线长度。每个试样测 3 个点,取其平均值,通过查表获得布氏硬度值。

采用上海辰华 CHI 660C 电化学工作站测量开路电位时间曲线(Open circuit potential, OCP)、循环极化曲线(Cyclic polarization curve)和电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。试样的电化学测试采取三电极体系,试样本身为工作电极,对电极为 Pt 片电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。工作电极放入特制腐蚀电极槽中,该电极槽可以确保电极裸露面积为 0.5 cm²。电化学测试介质为 3.5%NaCl (质量分数)溶液和 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液。实验温度为 25 ℃,实验前的浸泡时间为 3600 s。3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线扫描电位范围为 -1.2~-0.2 V, 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液对应的扫描电位范围为 -1.2~-0.4 V,均从阴极起扫,扫描速率为 1 mV/s。电化学阻抗谱采用的频率范围是 1 Hz~100 kHz,振幅相对于 OCP 为 10 mV。用 ZView2 软件对 EIS 数据进行拟合。所有的电化学测试均在法拉第电笼中进行。循环极化曲线测试后的样品的腐蚀形貌用金相显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 合金的金相组织、硬度和导电率

图 1 所示为 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金试样的金相组织。晶粒尺寸较大(几百微米),为完全再结晶组织。图 1 中的黑点为未溶相,且分布具有一定的方向性。图 2 所示为不同时效制度对 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金硬度和导电率的影响,结果表明:与峰时效相比,其他时效制度的硬度均有所降低。其中 T77 的硬度降低 2.2%;T76 的硬度下降 7.2%,降幅最大;T76+T6 的下降幅度最小,为 1.1%。导电率随热处理的变化而变化,其由大到小顺序依次为 T76+T6、T76、T77、T6。多级时效中,T76+T6 兼具最高的导电率和硬度,这与 7055 铝合金的研究结果一致,可能是因为相比于

T77 和 T76, T76+T6 处理过的合金晶内析出相包含更多的强化相 η' 及 η 相的缘故^[11]。

2.2 3.5%NaCl 溶液中合金的电化学腐蚀

2.2.1 开路电位-时间曲线

实验中首先对开路电位-时间曲线进行测量。图 3 所示为不同时效制度下铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的开路电位随时间的变化。T6 的 OCP 最负, T77 的次之, T76 和 T76+T6 的 OCP 最正。OCP 的波动幅度由大到小的顺序依次是 T6、T76、T77、T76+T6。一般来说, 开路电位的波动主要是由表面腐蚀位点的活化和钝化不断交替所致^[12]。

2.2.2 循环极化曲线

实验中将试样浸泡 1 h 后进行循环极化曲线的测量。图 4 所示为不同时效制度的挤压材在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线。T6 态的阴极极化电流和阳极极化电流均最大, 表明其耐蚀性能最差。此外, 可以

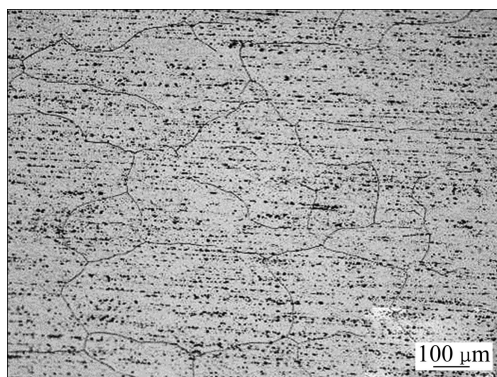


图 1 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu-T77 合金的金相组织

Fig. 1 Optical microstructure of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu-T77 alloy

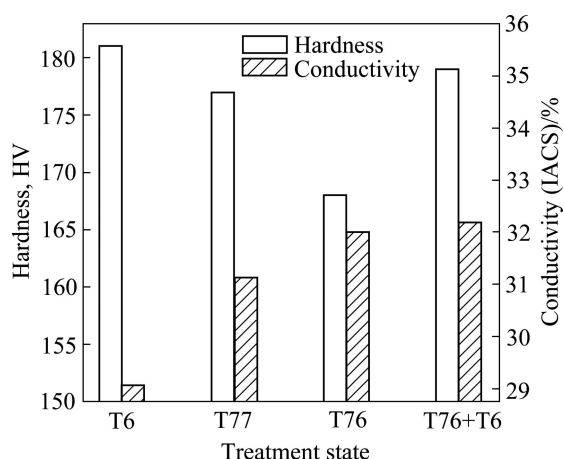


图 2 时效制度对 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金硬度和导电率的影响

Fig. 2 Effect of ageing processes on hardness and conductivity of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloy

从循环极化曲线上获得很多参数, 如自腐蚀电位 (ϕ_{corr})、击穿电位 (ϕ_b)、保护电位 (ϕ_{rep})、点蚀转换电位 (ϕ_{tp})、自腐蚀电流密度 (J_{corr})、保护电流密度 (J_{rep})、自腐蚀电位处线性极化电阻 (R_{corr})、保护电位处线性极化电阻 (R_{rep}) 等, 将其列于表 1。

T6 的自腐蚀电流密度 (J_{corr} 和 J_{rep}) 最大, T76 和 T77 次之, T76+T6 的自腐蚀电流密度最小。单位面积上的线性极化电阻与上述自腐蚀电流趋势恰恰相反。这说明不同时效处理的挤压材腐蚀速率由大到小的顺序依次为 T76+T6、T77、T76、T6。自腐蚀电位是一个混合电位 (Mixed potential), 并不是一个热力学参数, 其值由阴极反应和阳极反应共同决定, 故不能作为评判腐蚀敏感度的重要判据。点蚀转换电位 (ϕ_{tp}) 和再钝化电位 (ϕ_{rep}) 的正移, 说明试样表面再钝化能力的逐渐增强。MILOŠEV 等^[13]认为合金在达到钝化电位之前,

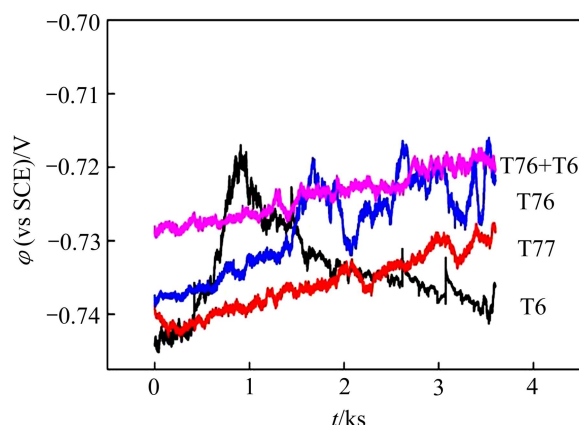


图 3 不同时效制度的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中的开路电位-时间曲线

Fig. 3 OCP-time curves of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 3.5%NaCl as function of ageing process

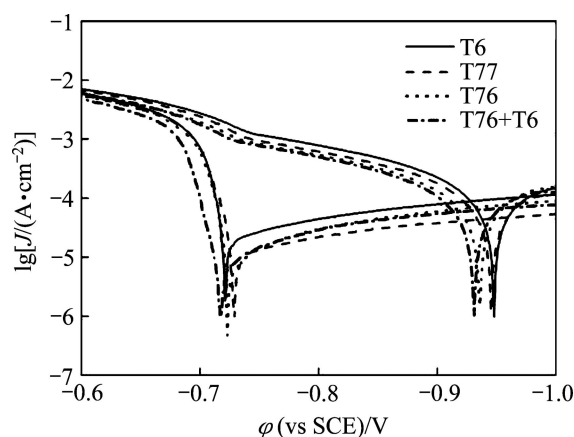


图 4 不同时效制度的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 中的循环极化曲线

Fig. 4 Cyclic polarization curves of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys after different heat treatments in 3.5%NaCl solution

表 1 不同时效制度的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 中的循环极化曲线的参数

Ageing process	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{corr}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\varphi_{\text{pit}}/\text{V}$	$\varphi_{\text{rep}}/\text{V}$	$J_{\text{rep}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{rep}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}}/\text{V}$
T6	-0.721	2.50×10^{-5}	145	-0.743	-0.948	2.83×10^{-4}	242	0.227
T77	-0.729	1.33×10^{-5}	333	-0.736	-0.946	2.31×10^{-4}	278	0.217
T76	-0.723	1.44×10^{-5}	238	-0.734	-0.936	2.25×10^{-4}	282	0.213
T76+T6	-0.717	1.26×10^{-5}	669	-0.727	-0.931	1.95×10^{-4}	314	0.214

点蚀坑没有停止孕育, 还会以逐渐变慢的速率长大; 其他一些作者^[14-16]认为比较小的点蚀孔在达到点蚀转换电位后便发生钝化, 而大深孔的再钝化发生在再钝化电位处。根据 xi 积理论(点蚀坑发生点蚀需点蚀坑深度 x 与坑底电流密度 i 的乘积达到一定值), 若相对较小的点蚀坑优先在 φ_{pit} 发生点蚀, 则小点蚀坑的大小集中分布于某一尺寸, 这显然与统计学规律不符。因此, 本文作者认为小的点蚀坑不会在 φ_{pit} 处优先全部钝化。另外, 自腐蚀电位和再钝化电位之差($\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}}$)是评价局部腐蚀发展程度的重要参数。在局部腐蚀发展初期, 该值越大, 局部腐蚀发展程度越大^[17]。时效处理对应的($\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}}$)由大到小的顺序为: T76+T6、T76、T77、T6, 说明局部腐蚀的发展程度与上述顺序一致。值得一提的是, 3.5%NaCl 中的点蚀电位 φ_b 和自腐蚀电位 φ_{corr} 基本重合, 故在该溶液中观察不到明显的点蚀电位 φ_b , 这也说明 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 在 3.5%NaCl 中极易发生点蚀。

2.2.3 电化学阻抗谱

图 5 所示为不同时效处理后的试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。Nyquist 图中出现两个容抗弧, 高频区对应着氧化铝层, 中低频区对应双电层结构。低频区没有出现 Warburg 阻抗, 说明在该测试条件下铝合金的腐蚀反应受电子转移动力学控制, 而非扩散控制。

根据体系的特点, 选取如图 6 等效电路对阻抗进行拟合^[16]。其中, R_s 为溶液电阻; CPE_p 为钝化膜对应的常相角元件; R_p 是钝化膜电阻; R_{pit} 为点蚀坑电阻; CPE_{pit} 为点蚀坑对应的常相角元件; R_t 为电荷转移电阻。用 ZView2 拟合后的参数见表 2。其中 Q_p 和 Q_{pit} 分别为常相角元件 CPE_p 和 CPE_{pit} 对应的电容; n_p 为常相角元件的电容指数。当 $n=1$ 时, 该元件是纯电容, 其值为 $n=0$ 对应的是纯电阻。

结果表明, 对于 T6、T77、T76 和 T76+T6, 点蚀坑电阻 R_{pit} 逐渐增大, 电荷转移电阻 R_t 逐渐增大, 这与循环极化曲线中线性极化电阻变化趋势基本一致, 说明耐蚀能力逐渐增强。

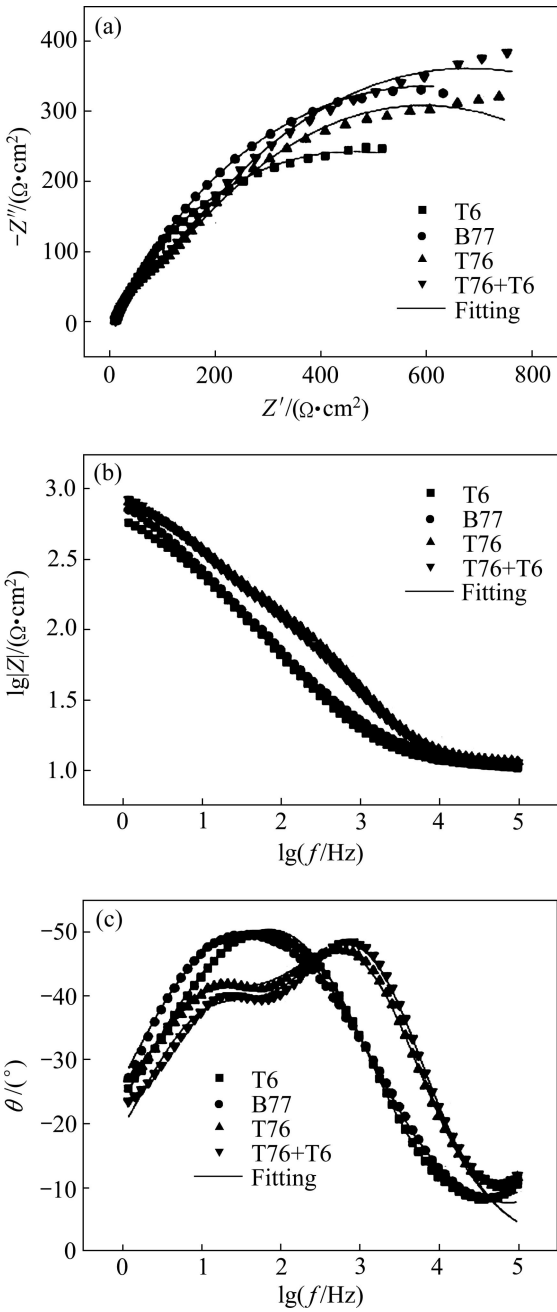


图 5 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 5 Nyquist (a) and Bode ((b), (c)) plots of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 3.5%NaCl solution

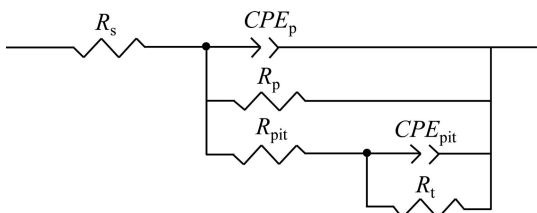


图 6 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuits of EIS of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 3.5%NaCl solution

表 2 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱参数

Table 2 Parameters of EIS of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 3.5%NaCl solution

Ageing process	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_p/(\text{S} \cdot \text{s}^p \cdot \text{cm}^{-2})$	n_p	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{pit}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{pit}/(\text{S} \cdot \text{s}^p \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{pit}	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
T6	10	2.88×10^{-5}	0.43813	2717	7	1.05×10^{-4}	0.74257	1550
T77	10	6.51×10^{-5}	0.73123	3250	11	2.17×10^{-4}	0.65738	1871
T76	11	2.66×10^{-5}	0.79374	1275	194	1.14×10^{-4}	0.67225	7500
T76 + T6	10	4.11×10^{-5}	0.76157	1385	212	1.14×10^{-4}	0.67097	14566

2.2.4 电化学腐蚀形貌

图 7 所示为 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中循环极化测试后的腐蚀形貌。从金相照片来看(见图 7(a))，铝合金主要发生的是局部腐蚀，包括点蚀和晶间腐蚀。未溶相是诱发点蚀的主要因素。图 7(b)~(e)所示分别为 T6、T77、T76 和 T76+T6 的腐蚀形貌，可见 T76+T6 未被腐蚀的区域最大，T77 和 T76 次之，T6 未被腐蚀的区域最小，这说明 4 种时效制度的腐蚀敏感度由大到小的顺序依次为 T6、T76、T77、T76+T6。这与开路电位、循环极化曲线和阻抗

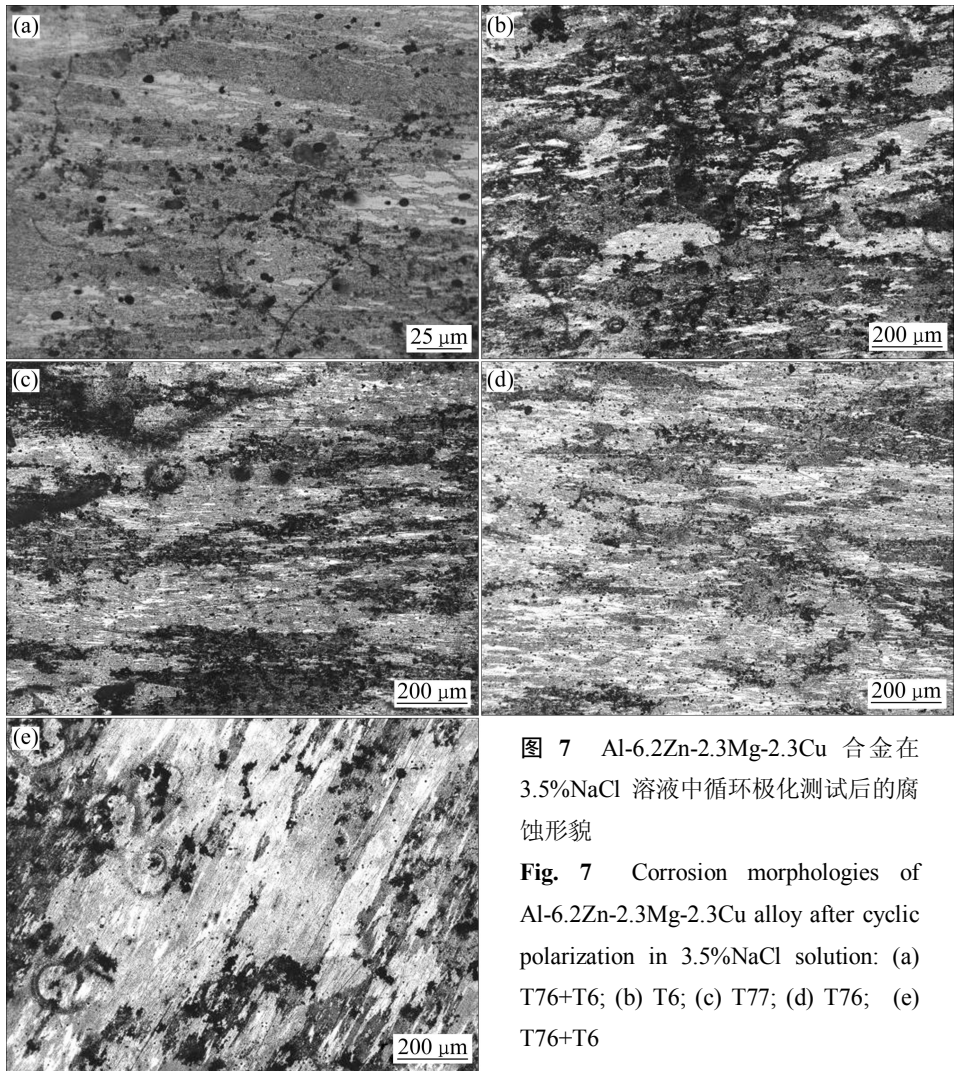


图 7 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 3.5%NaCl 溶液中循环极化测试后的腐蚀形貌

Fig. 7 Corrosion morphologies of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloy after cyclic polarization in 3.5%NaCl solution: (a) T76+T6; (b) T6; (c) T77; (d) T76; (e) T76+T6

谱的结论一致。

2.3 10 mmol/L NaCl + 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中含金的电化学腐蚀

铝合金的电化学腐蚀测试溶液一般为 3.5%NaCl 水溶液,由于该介质与真实服役环境接近,尤其对于舰载飞机。但该介质有它自身的局限性,例如缺乏酸性介质以及观察不到点蚀电位等。为了观察到明显的点蚀电位,本实验中选择以 0.1 mol/L Na₂SO₄ 为支持电解质,并添加微量的 Cl⁻ 作腐蚀电介质。只有当 Cl⁻ 浓度降低到一定值时(<100 mmol/L),才能在极化曲线上观察到明显的点蚀电位,如图 8 所示。添加微量 Cl⁻,反向曲线与正向曲线便形成了一个滞后回路。点蚀电位 ϕ_b 随着 Cl⁻ 浓度的降低而逐渐增大,与自腐蚀电位的距离也越来越大。此外,随着 Cl⁻ 浓度增大,自腐蚀电位略微正移,点蚀转换电位负移。从图 8 可知,Cl⁻ 浓度在 5~20 mmol/L 时点蚀电位较为明显。为了在扫描电位范围内得到明显点蚀电位并比较 4 种热处理制度对 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金点蚀电位的影响,本文作者选定 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液作为电介质进行循环极化测量。

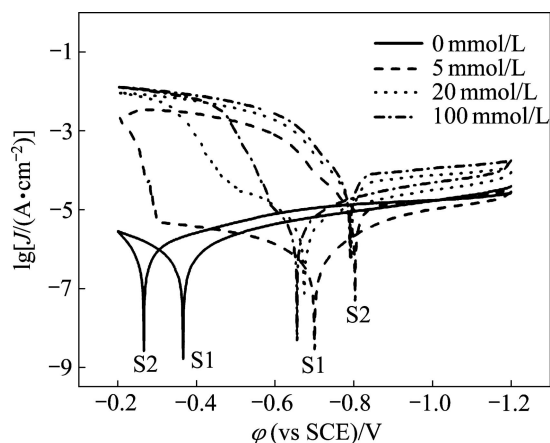


图 8 7B50-T76 铝合金在不同 Cl⁻ 离子浓度下的循环极化曲线

Fig. 8 Cyclic polarization curves of 7B50-T76 Al alloy as function of chloride concentration

2.3.1 开路电位-时间曲线

图 9 所示为 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的开路电位-时间曲线。结果与在 3.5%NaCl 中相似,T6 的开路电位最负,T76+T6 的开路电位最正,T76 和 T77 的开路电位居中。另外,T76+T6 时效制度的 OCP 波动幅度也最小。与 3.5%NaCl 相比,所有时效制度的开路电位均发生正移,预示着在该介质中更小的腐蚀敏感性。

2.3.2 循环极化曲线

图 10 所示为 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的循环极化曲线

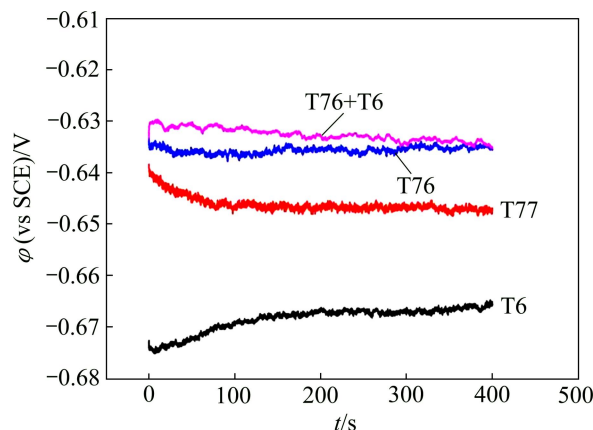


图 9 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl + 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的开路电位-时间曲线

Fig. 9 OCP-time curves of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ as function of ageing process

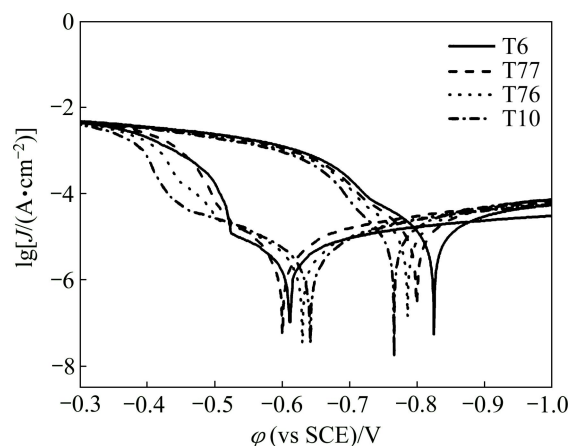


图 10 不同时效制度的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 中的循环极化曲线

Fig. 10 Cyclic polarization curves of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloys in 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ solution as function of ageing process

线。与 3.5%NaCl 相比,最显著的特点是可以观察到明显的点蚀电位。从表 3 可以看出, ϕ_b 从 T6、T77、T76 到 T76+T6 逐渐正移,说明抑制点蚀发生的能力逐渐增强。由于电介质的侵蚀性较低,自腐蚀电流密度和单位面积上的线性极化电阻的变化并不显著,从表 3 可以看出,4 种热处理的腐蚀电流密度差异很小,这说明极稀氯离子溶液中的腐蚀电流不足以作为有价值的参数来衡量腐蚀速率的快慢。再钝化电位 ϕ_{rep} 逐渐正移,自腐蚀电位和再钝化电位之差($\phi_{corr}-\phi_{rep}$)逐渐

减小，均说明不同时效制度抑制局部腐蚀发展程度的能力由大到小的顺序依次为 T76+T6、T76、T77、T6。此外，点蚀电位和自腐蚀电位的差值($\varphi_b-\varphi_{corr}$)可以衡量抑制点蚀发生能力的大小，该值越大，抑制点蚀发生的能力越强。不同时效制度抑制点蚀发生能力由大到小的顺序为 T76+T6、T76、T77、T6。

与 3.5%NaCl 中的参数相比，自腐蚀电位和点蚀转换电位均发生不同程度的正移，自腐蚀电流降低一个数量级，线性极化电阻增大一个数量级，表明铝合

金在 10 mmol/L NaCl+0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液中腐蚀敏感度的下降。此外，再钝化电位也有一定的变化，但由于该值受扫描终止电位的影响较大^[18]，而两种介质中的循环极化曲线的扫描终止电位不同，故没有比较的意义。同样，表征局部腐蚀发展程度的电化学参数($\varphi_{corr}-\varphi_{rep}$)在两种介质的区别亦无比较的必要。

2.3.3 电化学腐蚀形貌

图 11 所示为 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中循环极化测试

表 3 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 中的循环极化曲线参数

Ageing process	$\varphi_{corr}/$ V	$J_{corr}/$ (A·cm ⁻²)	$R_{corr}/$ (Ω·cm ²)	$\varphi_{ptp}/$ V	$\varphi_{rep}/$ V	$J_{rep}/$ (A·cm ⁻²)	$R_{rep}/$ (Ω·cm ²)	$(\varphi_{corr}-\varphi_{rep})/$ V	$\varphi_b/$ V	$(\varphi_b-\varphi_{corr})/$ V
T6	-0.612	4.12×10^{-6}	6077	-0.73	-0.825	1.40×10^{-5}	2061	0.213	-0.525	0.087
T77	-0.6	5.75×10^{-6}	6126	-0.721	-0.799	1.41×10^{-5}	1665	0.199	-0.514	0.086
T76	-0.63	5.49×10^{-6}	6651	-0.715	-0.786	1.36×10^{-5}	1651	0.156	-0.445	0.185
T76+T6	-0.642	4.64×10^{-6}	7728	-0.709	-0.766	1.18×10^{-5}	1872	0.124	-0.432	0.210

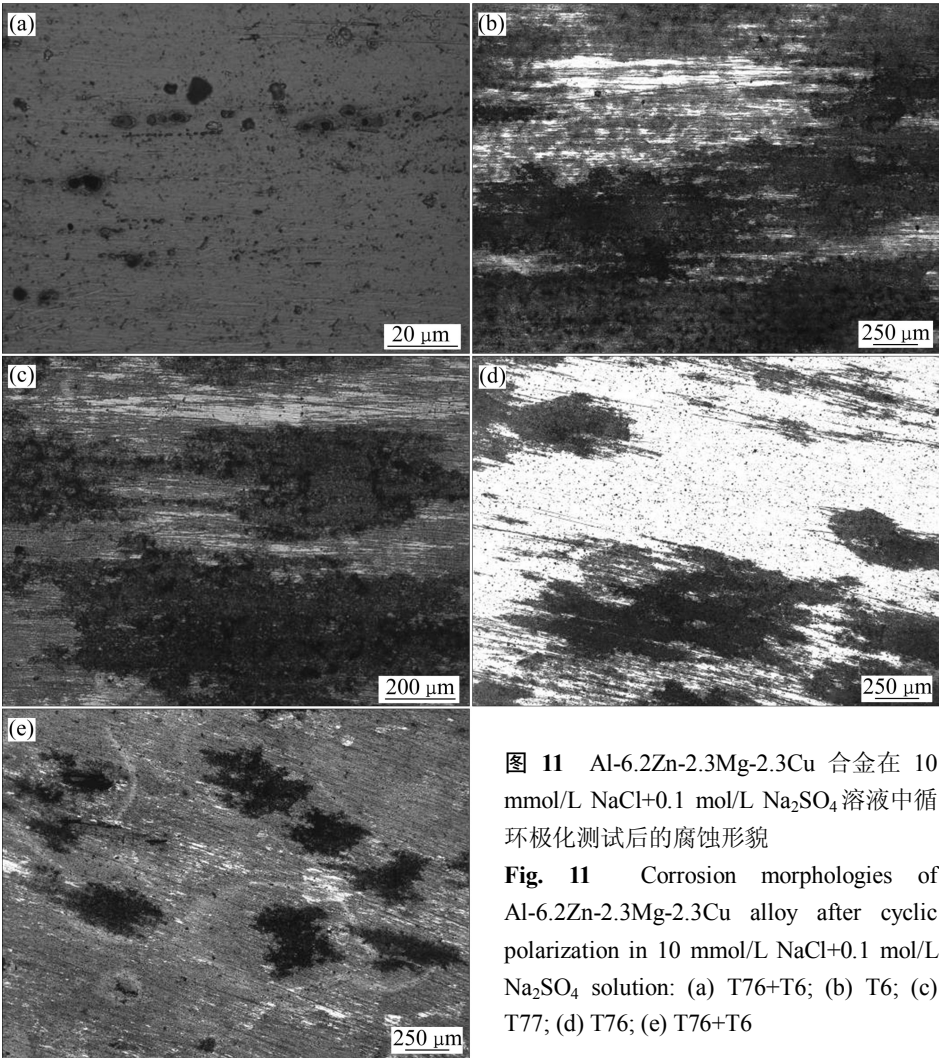


图 11 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 合金在 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中循环极化测试后的腐蚀形貌
Fig. 11 Corrosion morphologies of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu alloy after cyclic polarization in 10 mmol/L NaCl+0.1 mol/L Na₂SO₄ solution: (a) T76+T6; (b) T6; (c) T77; (d) T76; (e) T76+T6

后的腐蚀形貌。从图 11 (a)中可以看出,铝合金在含较稀氯离子溶液中发生的是点蚀,没有观察到晶间腐蚀。与 3.5%NaCl 溶液中类似,T6 表面受损伤最严重,T77、T76 次之,T76+T6 最轻。可见,电化学腐蚀形貌和循环极化曲线的结果一致。

3 结论

1) 循环极化曲线、电化学阻抗谱及腐蚀形貌结果表明,T6 状态的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 挤压材的腐蚀速率最大,回归再时效 T77 次之,随后是二级时效 T76,扩大回归时间窗口的三级时效 T76+T6 腐蚀速率最小。腐蚀形貌表明该合金在含氯溶液中容易发生以点蚀为主的局部腐蚀。

2) 用自腐蚀电位和再钝化电位的差值($\phi_{\text{corr}}-\phi_{\text{rep}}$)表征不同时效制度处理的 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 挤压材抑制局部腐蚀发展能力。在含微量氯离子浓度的溶液中可以观察到明显的点蚀电位,点蚀电位 ϕ_b 和点蚀电位与自腐蚀电位的差值($\phi_b-\phi_{\text{corr}}$)是表征局部腐蚀发生难易程度的重要参数。不同时效耐局部腐蚀能力由大到小的顺序依次为 T76、T6、T76、T77、T6。

3) 和峰时效 T6 相比,T77、T76 和 T76+T6 的导电率依次增大,耐蚀性依次增强。三级时效可在尽量保持强度的前提下提高耐蚀性能,且扩大回归时间窗口、降低回归温度的 T76+T6 在强度和耐蚀性两方面均好于传统的 T77。

REFERENCES

- [1] FENG C, LIU Z Y, NING A L, LIU Y B, ZENG S M. Retrogression and re-aging treatment of Al-9.99%Zn-1.72%Cu-2.5%Mg-0.13%Zr aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1163-1170.
- [2] 郑子樵,李红英,莫志民.一种 7055 型铝合金的 RRA 处理[J].中国有色金属学报,2001,11(5): 771-776.
ZHENG Zi-qiao, LI Hong-ying, MO Zhi-ming. Retrogression and re-aging of a 7055 type aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 771-776.
- [3] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, LEFEBVRE W, BAROUX B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58(1): 248-260.
- [4] FERRAGUT R, SOMOZA A, TOLLEY A. Microstructural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing[J]. Acta Materialia, 1999, 47(17): 4355-4364.
- [5] VIANA F, PINTO A, SANTOS H, LOPES A. Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: Microstructural characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92: 54-59.
- [6] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, LEFEBVRE W, BAROUX B. Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-ageing heat treatment of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2010, 58(14): 4814-4826.
- [7] 张新明,李鹏辉,刘胜胆,李国锋,朱航飞,周新伟.回归时间对 7050 铝合金晶间腐蚀性能的影响[J].中国有色金属学报,2008,18(10): 1795-1801.
ZHANG Xin-ming, LI Peng-hui, LIU Sheng-dan, LI Guo-feng, ZHU Hang-fei, ZHOU Xin-wei. Effect of retrogression time on intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1795-1801.
- [8] PENG G S, CHEN K H, CHEN S Y, FANG H C. Influence of dual-RRA temper on the exfoliation corrosion and electrochemical behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(4): 284-289.
- [9] LI J F, BIRBILIS N, LI C X, JIA Z Q, CAI B, ZHENG Z Q. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7150[J]. Materials Characterization, 2009, 60(11): 1334-1341.
- [10] PENG G, CHEN K, CHEN S, FANG H. Influence of repetitious-RRA treatment on the strength and SCC resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(12): 4014-4018.
- [11] 董朋轩. Al-8.54Zn-2.41Mg-xCu 超强铝合金多相组织调控及性能研究[D].长沙:中南大学,2013.
DONG Peng-xuan. Research on multiphase microstructure modulation and properties of Al-8.54Zn-2.41Mg-xCu aluminium alloy[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [12] 董超芳,安英辉,李晓刚,生海,肖葵.7A04 铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J].中国有色金属学报,2009,19(2): 346-352.
DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, SHENG Hai, XIAO Kui. Electrochemical performance of initial corrosion of 7A04 aluminium alloy in marine atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 346-352.
- [13] FINŠGAR M, MILOŠEV I. Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methane sulfonic acid[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7): 2430-2438.
- [14] TRUEBA M, TRASATTI S P. Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique[J]. Materials

- Chemistry and Physics, 2010, 121(3): 523–533.
- [15] CICOLIN D, TRUEBA M, TRASATTI S. Effect of chloride concentration, pH and dissolved oxygen, on the repassivation of 6082-T6 Al alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124: 27–35.
- [16] CHEN S, CHEN K, PENG G, JIA L, DONG P. Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy[J]. *Materials & Design*, 2012, 35: 93–98.
- [17] 孙擎擎, 孙睿吉, 陈送义, 陈启元, 陈康华. 大气污染物对 7B50 铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 575–581.
- SUN Qing-qing, SUN Rui-ji, CHEN Song-yi, CHEN Qi-yuan, CHEN Kang-hua. Effect of atmospheric pollutants on electrochemical corrosion behaviour of 7B50 aluminium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 575–581.
- [18] TRDAN U, GRUM J. SEM/EDS characterization of laser shock peening effect on localized corrosion of Al alloy in a near natural chloride environment[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82: 328–338.
- (编辑 龙怀中)