



腐蚀对2024铝合金板材力学性能的影响

王冠^{1,2}, 吴妍¹, 寇琳媛^{1,2}, 张沛¹, 邹泽坤¹, 朱学军^{1,2}

(1. 宁夏大学 机械工程学院, 银川 750021;

2. 宁夏大学 宁夏智能装备CAE重点实验室, 银川 750021)

摘要: 2024铝合金常用于航空工业中, 在海洋大气环境下服役时受到盐水环境的腐蚀, 会显著缩短结构的使用寿命。本文以2024铝合金为研究对象, 通过力学试验、电化学分析和扫描电子显微镜等分析手段, 探讨2024铝合金在不同腐蚀时间下的力学性能变化、电化学腐蚀机理与断口裂纹演化特征。结果表明: 2024铝合金在EXCO溶液中腐蚀0~9 h后, 其腐蚀形貌表现为点蚀和晶间腐蚀的混合腐蚀模式; 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速率加快, 蚀坑尺寸逐渐增大。腐蚀坑对2024铝合金的力学性能有较大影响。腐蚀时间在1 h内时, 蚀坑导致的应力集中使试样的硬度、抗拉强度和伸长率迅速下降, 蚀坑萌生的裂纹源诱发疲劳寿命显著下降69%; 腐蚀时间超过1 h时, 蚀坑在深度方向的缓慢扩展削弱了应力集中的影响, 使硬度、抗拉强度、伸长率及疲劳寿命下降趋势减缓。2024铝合金在EXCO溶液中腐蚀后的疲劳断裂为沿晶断裂、解理断裂和韧性断裂的混合断裂模式。

关键词: 腐蚀; 疲劳; 电化学; 裂纹; 2024铝合金

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2580-15

中图分类号: TG172

文献标志码: A

引文格式: 王冠, 吴妍, 寇琳媛, 等. 腐蚀对2024铝合金板材力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2580–2594. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42466

WANG Guan, WU Yan, KOU Lin-yuan, et al. Effect of corrosion on mechanical properties of 2024 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2580 – 2594. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42466

2024铝合金因其强度高、密度低的优点, 广泛应用于航空航天、建筑、交通等行业^[1]。铝合金结构的服役环境变化多端, 其中腐蚀环境不可避免, 且铝合金材料在不同的工作环境中会受到不同程度的腐蚀, 因此由腐蚀造成的铝合金性能退化现象无处不在, 给国民经济建设带来了及其严重的危害。一方面, 腐蚀造成装备失效或使用寿命缩短, 每年给我国带来的经济损失超过2000亿元; 另一方面, 腐蚀及其引发的化学物质泄漏会对设备使用者的人

身安全带来严重的威胁^[2-3]。因此, 深入研究铝合金材料的腐蚀失效行为具有重要意义。

国内外众多学者研究了铝及铝合金的腐蚀行为, 提出了点蚀、晶间腐蚀、剥落腐蚀和应力腐蚀等腐蚀机制, 发现腐蚀机制对铝合金的力学性能有着重要影响。HARLOW^[4]认为铝合金的点蚀是由组成粒子和铝基体之间的局部电位差造成的; 而晶间腐蚀是由于晶界上二次相的自腐蚀电位较基体更低, 在溶液中充当阳极优先溶解, 从而沿晶界发生

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52165020); 宁夏自然科学基金资助项目(2019AAC03031); 宁夏青年拔尖人才项目(2020); 国家重点研发计划资助项目(2018YFB2004000)

收稿日期: 2021-09-30; **修订日期:** 2021-11-16

通信作者: 王冠, 副教授, 博士; 电话: 13895189949; E-mail: belonging@163.com

的腐蚀^[5]; 当材料中的晶粒呈拉长的扁平状时, 腐蚀产物所产生的外推力导致表面晶粒翘曲甚至大量脱落而出现剥落腐蚀^[6]; 应力腐蚀开裂是材料在拉应力和腐蚀环境的共同作用下发生的脆性断裂, 腐蚀介质中侵蚀性离子的聚集, 使铝合金表面形成点蚀坑, 从而成为应力腐蚀的裂纹源^[7]。目前关于腐蚀萌生机理, 普遍认为铝合金的腐蚀是电化学过程, 很多学者也通过电化学方法研究腐蚀机理。孙擎擎等^[8]采用循环极化曲线和电化学阻抗谱, 得到了 7B50 铝合金在不同腐蚀介质中的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和点蚀转换电位等参数。王业东等^[9]发现腐蚀电位的大小与溶液 pH 值、温度及 Cl^- 浓度有关。应力腐蚀的不同阶段, 电化学信号也不同。电化学阻抗谱得到的感抗弧和容抗弧会出现变化; 电化学噪声也会出现明显的周期性电流与电位噪声峰, 且这些噪声峰的出现频率和时间与应力腐蚀裂纹萌生和扩展具有良好的一致性^[10-11]。腐蚀造成的损伤会诱发铝合金材料力学性能的退化, ÇAPRAZ 等^[12]发现腐蚀会使铝合金表面形成塑性变形层, 从而引起力学性能的变化。OGER 等^[13]发现预腐蚀 AA7046 铝合金经过拉伸试验后, 氢-位错的相互作用对其力学性能劣化有显著作用。此外, 应力水平和暴露时间会影响腐蚀损伤的发展, 而腐蚀损伤造成的蚀坑是促使材料在拉伸试验中发生瞬断的关键因素, 腐蚀坑的形状和大小也是影响疲劳裂纹形核和疲劳寿命降低的主要原因^[14-15]。

综上所述, 现有研究主要集中在腐蚀机理及腐蚀损伤对材料宏观力学性能的影响上, 缺少针对腐蚀导致的材料失效、电化学腐蚀行为和裂纹演化的系统研究。因此, 本文以 2024 铝合金为研究对象, 采用宏观检测与微观分析相结合的手段, 系统研究 EXCO(Exfoliation corrosion)剥落腐蚀溶液对 2024 铝合金腐蚀疲劳行为的影响。通过力学试验、电化学分析和 SEM 分析等, 探讨 2024 铝合金在不同腐蚀时间下的力学性能劣化、电化学腐蚀机理与断口裂纹演化特征, 为高强铝合金的安全服役和设计准则提供理论指导和实验参考。

1 实验

本文以 2024 高强铝合金为实验材料展开研究工作, 所用材料为西南铝业(集团)有限责任公司生

产的 2024 轧制铝合金板, 厚度为 2.0 mm, 其合金成分见表 1。

表 1 2024 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 2024 aluminum alloy (mass fraction, %)

Cu	Mn	Mg	Cr	Si	Zn	Al
3.8-4.9	0.3-1.0	1.2-1.8	0.1	0.5	0.25	Bal.

腐蚀试验根据 GB/T 22639—2008 铝合金剥落腐蚀试验方法标准在 EXCO 溶液中进行, 标准腐蚀溶液为 4 mol/L NaCl+0.5 mol/L KNO_3 +0.1 mol/L HNO_3 (pH 为 0.4), 并将腐蚀溶液置于电子恒温水浴箱中, 使溶液温度保持在 25 °C。4 组试验腐蚀时间分别为 1 h、3 h、6 h 和 9 h, 每组取 3 个试样。在经过腐蚀后的试样上取大小为 10 mm×10 mm 的试样块, 对腐蚀产物进行清除后, 再使用超声波清洗除污。采用 Phenom ProX 15 kV 扫描电子显微镜观察腐蚀形貌, 每个试样在相同放大倍数下观测 20 个不同区域, 并选取其中最大腐蚀坑进行 3D 重构以测量腐蚀坑尺寸。

电化学测试采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站, 以 2024 铝合金为工作电极, 试样尺寸为 10 mm×10 mm, 将铜丝与试样焊接, 并用自凝型义齿基托树脂密封, 将工作面暴露, 并将试样依次用 600#、800#、1000#砂纸打磨, 使表面平整光滑。参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂片电极, 测试溶液为 EXCO 溶液。开路电位 φ_{op} 稳定后进行电化学阻抗谱测试(EIS)和动电位极化测试(Tafel)。按照正弦规律施加小幅交流激励信号, 研究电化学的交流阻抗随频率的变化关系。设置 EIS 的正弦扰动幅值为 5 mV, 测试频率为 10^{-1} ~ 10^5 Hz。动电位极化测试的扫描范围相对开路电位为 -1.0~0.7 V, 扫描速率为 5 mV/s。每组均进行 5 次测试, 从而确保实验的准确性。

拉伸试样按照 GB/T 228—2002 标准中的规定加工而成, 材料沿轧制方向取样, 试样尺寸如图 1 所示。以腐蚀时间为控制变量进行分组实验, 腐蚀时间分别为 0 h、1 h、3 h、6 h 和 9 h, 每组设置 5 个平行试样。采用 Instron 5900 系列电子万能试验机对未腐蚀和预腐蚀试样进行准静态拉伸试验。拉伸速率为 2 mm/min, 力学性能取 3 组稳定试验的平

均值。

疲劳试样按照 GB/T 20120.1—2006 标准设计加工, 材料沿轧制方向取样, 试样尺寸如图 2 所示。试样腐蚀时间设置同拉伸试样, 每组取 5 个平行试样, 采用 Instron 8802 疲劳试验机对未腐蚀和预腐蚀的试样进行恒定振幅单轴疲劳试验。最大应力设置为 300 MPa, 应力比为 0.1, 加载频率为 5 Hz。测试结果取 3 组稳定试验的平均值。采用扫描电子显微镜观察疲劳断裂后试样断口的形貌, 同时对腐蚀产物进行能谱分析。

硬度试验采用 310HVS-5 维氏硬度计测试, 载荷为 29.42 N, 保荷时间为 30 s。另取 5 组拉伸试样, 腐蚀时间设置与拉伸试验一致, 每组取 3 个平行试样, 在每个拉伸试样的标距段沿中心线等距选取 5 个点进行硬度测试。由于测试点可能与蚀坑重合, 因此将得到的数据去掉最大值和最小值后求平均值作为最终结果。

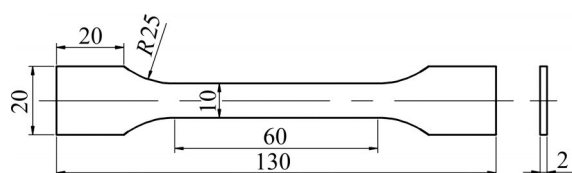


图1 单轴拉伸试样的尺寸

Fig. 1 Uniaxial tensile specimen size drawing (Unit: mm)

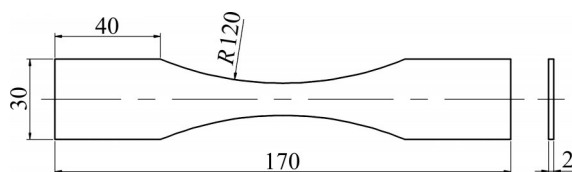


图2 疲劳试样的尺寸

Fig. 2 Fatigue specimen size drawing (Unit: mm)

2 结果与讨论

2.1 腐蚀时间对腐蚀坑形貌的影响

图 3 所示为 2024 铝合金在 EXCO 溶液中分别浸泡 1 h、3 h、6 h、9 h 后的表面腐蚀坑形貌, 由于最大腐蚀坑腐蚀程度最为充分, 因此选取最大腐蚀坑进行分析。由图 3 可以看出, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀程度逐渐严重, 且蚀坑呈不规则形状生长。腐蚀 1 h 时, 主要表现为点蚀形貌, 大的蚀坑周围伴随有微小的腐蚀坑出现, 且有灰白色圆包状腐蚀产物出现, 如图 3(a) 所示, 此时蚀坑的最大宽

度为 66 μm , 蚀坑深度为 7.31 μm ; 腐蚀 3 h 时, 表现为点蚀和典型的晶间腐蚀形貌, 蚀坑周围出现了晶界, 蚀坑底部可见疏松状物质, 同时小蚀坑的尺寸也在逐渐增大, 如图 3(b) 所示, 此时蚀坑的最大宽度为 73.1 μm , 蚀坑深度为 10.79 μm ; 腐蚀 6 h 时, 最大蚀坑宽度增大至 103 μm , 深度增大至 12.75 μm , 蚀坑四周和底部可见明显的晶界, 如图 3(c) 所示, 晶粒被腐蚀脱落, 表明沿晶界存在晶间腐蚀通道, EXCO 腐蚀是晶间腐蚀的一种特殊形式^[6]; 腐蚀 9 h 时, 蚀坑沿四周和深度方向继续生长, 如图 3(d) 所示, 此时最大蚀坑宽度为 129 μm , 较腐蚀 1 h 的试样增大了 95.5%, 最大蚀坑深度为 15.59 μm , 较腐蚀 1 h 的蚀坑深度增大了 113.3%。

通过对不同腐蚀时间下最大腐蚀坑的分析, 基于 GODARD^[16] 提出的蚀坑深度增长函数, 建立 2024 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀坑生长模型。蚀坑深度增长函数为幂指数函数, 表达式如下:

$$C(t) = kt^\beta \quad (1)$$

式中: $C(t)$ 为腐蚀程度; t 为腐蚀时间; k 为与材料和环境相关的参数。

采用最大腐蚀坑深度 d 表征腐蚀程度, 拟合得到的蚀坑最大深度随腐蚀时间的变化曲线如图 4 所示, 拟合得到 $k=7.29091$, $\beta=0.33636$ 。由图 4 可以看出, 蚀坑最大深度在 0~1 h 内快速增长, 腐蚀时间超过 1 h 后, 蚀坑最大深度生长速度减缓。

现有研究将蚀坑简化为半椭圆形^[17], 可准确量化腐蚀损伤程度。基于半椭圆损伤模型, 建立 2024 铝合金在 EXCO 溶液中点蚀坑的二维扩展模型。如图 5 所示, 蚀坑沿表面扩展的最大宽度 $2a$ 等效为椭圆的长轴, 沿深度方向扩展的最大尺寸 d 等效为椭圆短轴的 1/2。从图 5 中可清晰地看出, 腐蚀时间在 1 h 以内时, 蚀坑沿宽度和深度方向快速扩展; 腐蚀时间超过 1 h 后, 曲线形状沿扁长状发展, 表明蚀坑沿宽度方向的扩展速度快于沿深度方向的扩展速度。

2.2 腐蚀时间对材料力学性能的影响

图 6 所示为不同腐蚀时间的 2024 铝合金的硬度变化。由图 6 可知, 未腐蚀的试样硬度值为 134.2 HV。经过腐蚀的试样, 硬度明显降低。腐蚀时间为 0~1 h 时, 2024 铝合金的硬度下降最快, 从 134.2 HV 减小到 129.7 HV, 下降了 3.35%; 当腐蚀

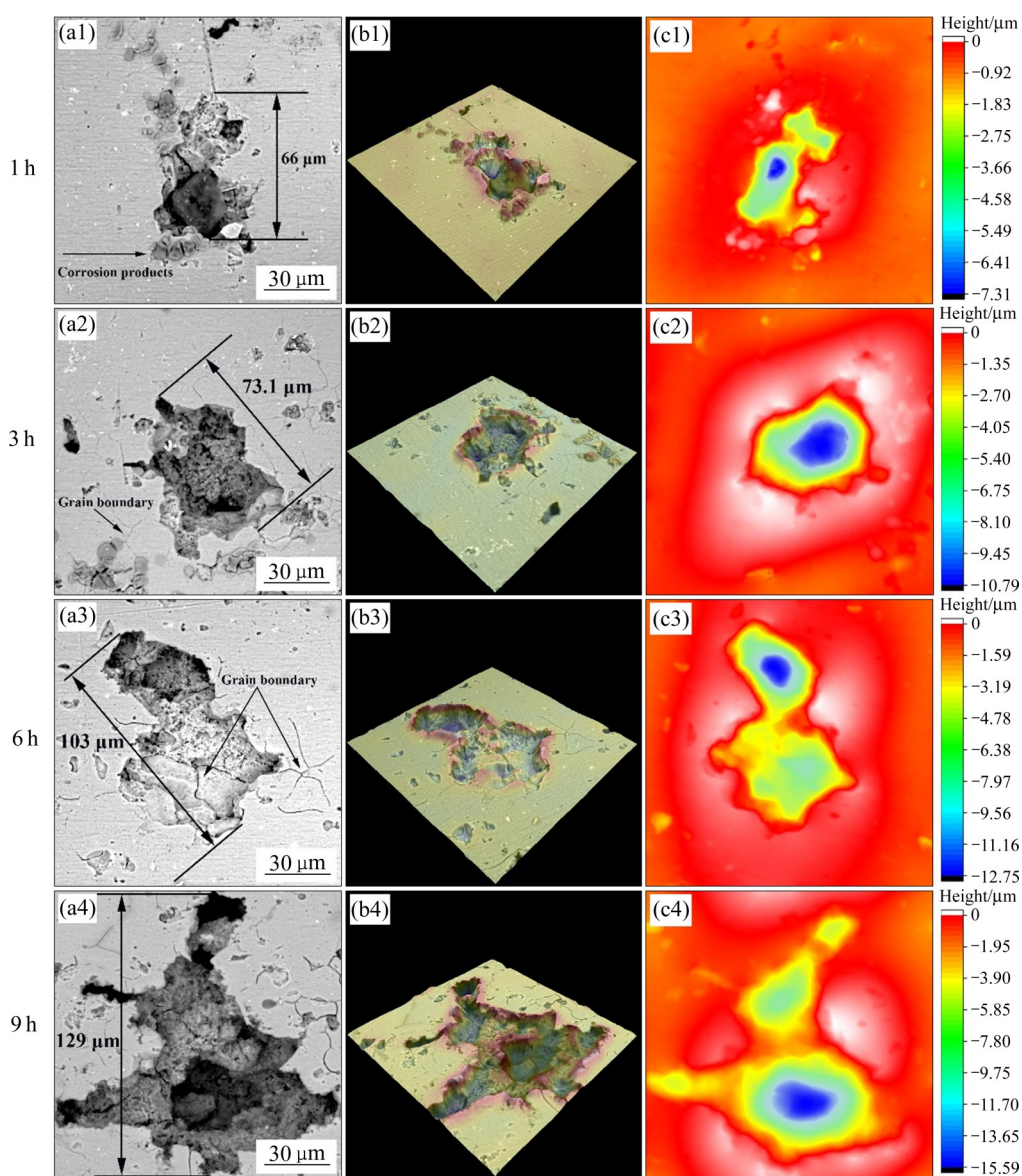


图3 不同腐蚀时间的腐蚀坑形貌

Fig. 3 Shapes of corrosion pits at different corrosion time: (a1)–(a4) Microstructure; (b1)–(b4) 3D reconstruction map; (c1)–(c4) Surface height map

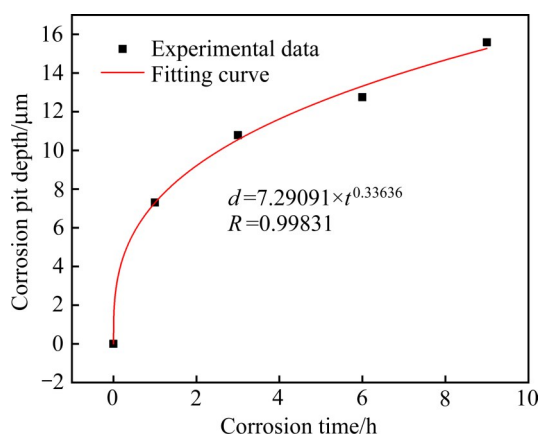


图4 最大腐蚀坑的深度增长模型

Fig. 4 Maximum corrosion pit depth growth model

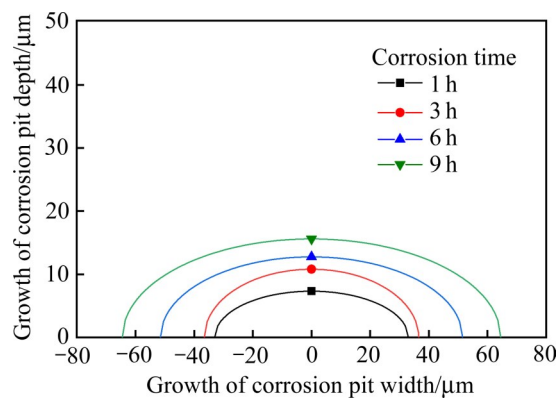


图5 最大腐蚀坑的二维扩展模型

Fig. 5 Two-dimensional propagation model of maximum corrosion pit

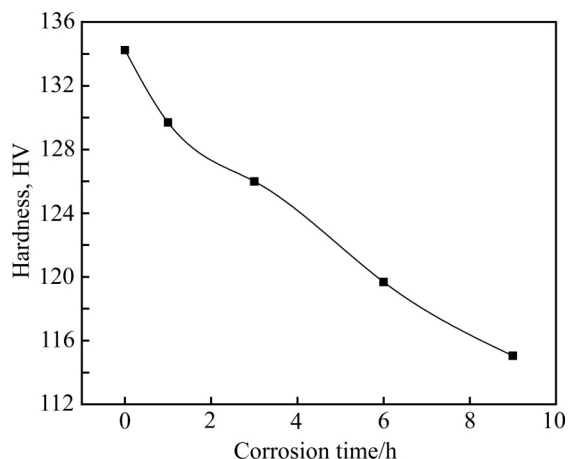


图6 不同腐蚀时间的2024铝合金的硬度变化

Fig. 6 Variation of hardness of 2024 aluminum alloys at different corrosion time

时间为1~9 h时, 2024铝合金的硬度下降速度减缓, 并在腐蚀时间为9 h时, 硬度达到最小值115.04 HV, 较未腐蚀试样下降了14.28%。结合图3(a1)~(a4)可知, 随着腐蚀时间的延长, 2024铝合金表面的腐蚀层结构变得疏松, 从而导致了硬度的降低。

图7所示为不同腐蚀时间的2024铝合金的应力-应变曲线。由图7可知, 2024铝合金经过不同时间的腐蚀后, 其在准静态拉伸试验中的拉伸性能发生了变化; 其中弹性段几乎完全一致, 通过计算得到弹性模量约为78.3 GPa, 说明腐蚀对材料的弹性模量没有影响。同时, 这也说明腐蚀试验并不会对材料的内部组织造成影响, 腐蚀的影响仅仅作用

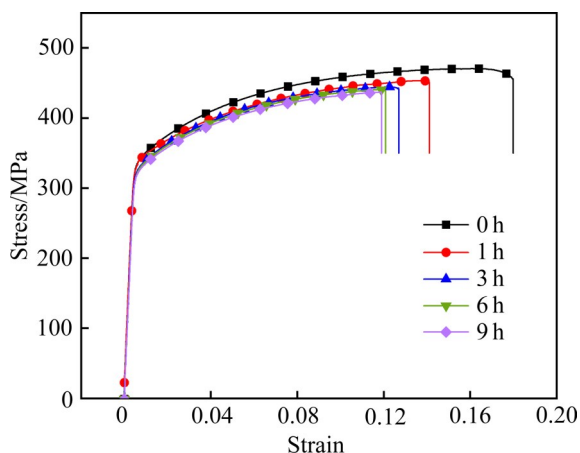


图7 不同腐蚀时间的2024铝合金的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of 2024 aluminum alloys at different corrosion time

于试样表面形成的腐蚀坑。随着腐蚀时间的延长, 塑性段的拉伸应力不断下降, 拉伸伸长率也逐渐减小, 表明材料的塑性不断减弱。

将试验得到的应力-应变数据进行分析计算, 得到腐蚀时间与2024铝合金抗拉强度、伸长率的关系, 如图8所示。由图8可知, 腐蚀0~1 h时, 力学性能下降最快, 未腐蚀试样的抗拉强度为472.66 MPa, 伸长率为18.1%; 腐蚀1 h时, 2024铝合金抗拉强度约为457.11 MPa, 较未腐蚀试样降低了3.28%, 伸长率约为14.1%, 较未腐蚀试样降低了22.1%; 当腐蚀时间为1~9 h时, 2024铝合金的力学性能下降速度变慢, 并在腐蚀9 h时达到最低值。此时, 抗拉强度降低到439.45 MPa, 较未腐蚀试样降低了7%; 伸长率降低至11.89%, 较未腐蚀试样降低了34.3%。

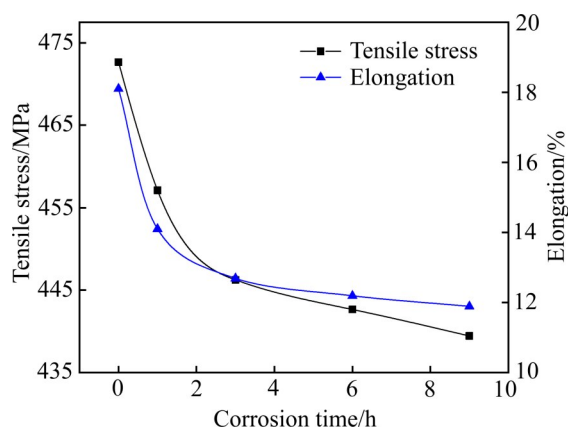


图8 不同腐蚀时间的2024铝合金的抗拉强度和伸长率的变化

Fig. 8 Variations of tensile strength and elongation of 2024 aluminum alloys at different corrosion time

由上述分析可知, 腐蚀对2024铝合金抗拉强度和伸长率的影响显著, 该现象与腐蚀坑有关。由图4可知, 当试样腐蚀1 h时, 蚀坑在深度方向增长较快, 形成应力集中效应, 使其成为裂纹诱导源。试样抵抗拉伸变形的能力减弱, 导致抗拉强度和伸长率快速降低。应力强度因子大小可以用来表征蚀坑应力场的强弱, 以此说明蚀坑处应力集中的程度^[18]。应力强度因子表示为:

$$K_{IC} = \alpha \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2)$$

式中: σ 为名义应力; a 为裂纹深度; α 为形状因子。由式(2)可知, 裂纹深度越大, 应力强度因子越大。随着腐蚀时间的延长, 蚀坑在深度方向增长

减缓,因此造成腐蚀1~9 h的试样的抗拉强度和伸长率均缓慢降低。

对不同腐蚀时间的试样进行疲劳试验,最大应力为300 MPa,对应抗拉强度为63.47%,选择的应力比为0.1,加载频率为5 Hz。根据试验数据,得到了2024铝合金在不同腐蚀时间的疲劳寿命数。每组取3个稳定试验,并求出平均值。图9所示为不同腐蚀时间的2024铝合金的平均疲劳寿命,可以直观地看出,随着腐蚀时间的延长,疲劳寿命显著减小。腐蚀时间为1 h时,2024铝合金的疲劳寿命下降最快,较未腐蚀试样减小了69%;随着腐蚀时间的延长,疲劳寿命下降减缓,几乎匀速降低,当腐蚀9 h时,疲劳寿命较未腐蚀试样下降了77%。2024铝合金的疲劳寿命在腐蚀1 h时呈显著下降的趋势,当腐蚀时间超过1 h后,疲劳寿命的下降趋势减缓。该现象的产生有两方面的原因:一方面是腐蚀坑导致试样表面产生局部应力集中,造成了结构的不均匀性,从而为裂纹源的萌生提供了条件,在交变载荷的作用下,进而导致了疲劳寿命的骤降;另一方面是腐蚀超过1 h后,腐蚀对材料的损伤已经较为严重,交变载荷作用促进了裂纹尖端的钝化,从而缓解裂纹尖端的应力集中效应,抑制裂纹的扩展,提高试样抵抗断裂的能力,减缓了疲劳寿命的下降速度^[19]。

由上述分析可知,腐蚀9 h后,2024铝合金的抗拉强度下降了7%,而疲劳寿命下降了77%。因此,相比于抗拉强度,腐蚀对2024铝合金的疲劳性能具有更大的影响。由于腐蚀疲劳是由腐蚀损伤

和疲劳损伤的协同作用造成的,而金属材料的疲劳损伤演化与累积一般是循环依存的,在占疲劳寿命绝大部分的前期,损伤及其演化速率均很小,此时微小的附加损伤会消耗很长的寿命。因此,腐蚀1 h的试样,其表面的腐蚀坑会导致疲劳损伤演化的加剧,从而消耗掉很长的寿命。一方面,随着腐蚀程度的加重,在交变载荷下裂纹尖端钝化,削弱了应力集中的影响,从而使得疲劳寿命的下降趋势减缓;另一方面,与恒应力相比,交变应力会显著加速由腐蚀造成的损伤演化,因此静载时可以忽略的腐蚀损伤,在交变载荷作用下就会变得比较明显^[20]。

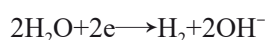
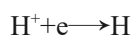
综上所述,2024铝合金在EXCO溶液中腐蚀0~1 h时,其硬度、抗拉强度、伸长率与疲劳寿命下降明显;当腐蚀时间超过1 h后,这些指标的变化趋势逐渐减缓并趋于稳定。与抗拉强度相比,腐蚀坑对2024铝合金伸长率和疲劳寿命的影响更加显著。

2.3 铝合金腐蚀机理分析

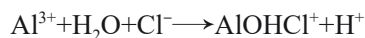
金属在不同的腐蚀环境中会发生不同的腐蚀反应,腐蚀产物是解释腐蚀机理的关键。阳极反应发生在腐蚀坑底部,即



阴极反应为



当阳极稳定和局部化时,腐蚀继续产生腐蚀坑,溶液中的 Cl^- 会移动到腐蚀坑底部,形成 AlCl_3 。 AlCl_3 的水解会导致腐蚀坑底部的酸化,从而加速金属的腐蚀,促进了点蚀的快速发展^[21]。



当腐蚀坑扩展到一定程度时,腐蚀坑底部和四周萌生出微裂纹,微裂纹沿着晶间腐蚀通道扩展,并生成腐蚀产物;腐蚀产物的堆积对两侧的铝合金基体产生外推力,破坏了晶粒间的内聚力,因而会引起“楔入效应”,从而导致晶粒剥落的发生^[6]。

图10所示为2024铝合金在EXCO溶液中腐蚀9 h后的腐蚀产物形貌和EDS分析结果,不同的颜色代表不同的元素,颜色深表示区域内该元素较为集中。图10(a)所示为腐蚀产物的微观形貌。由图10(b)可知,图10(a)中的灰白色物质为铝基体,同

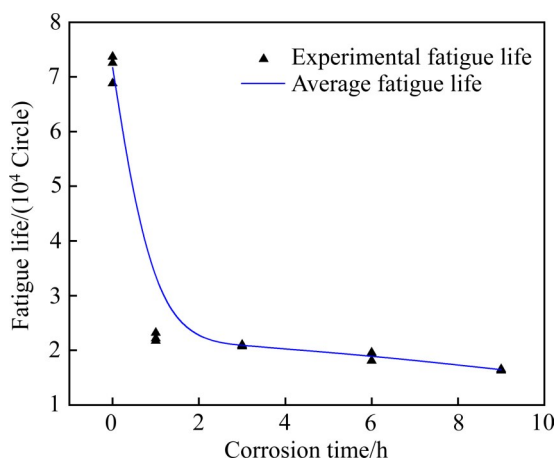


图9 不同腐蚀时间的2024铝合金的疲劳寿命

Fig. 9 Fatigue lives of 2024 aluminum alloys at different corrosion time

时可以看到 2024 铝合金腐蚀后, 腐蚀坑存在大量的黑色物质。由图 10(c)和(d)可知, 黑色物质中含有大量 O 元素和 Cl 元素。

表 2 所示为腐蚀产物中各元素的质量分数, 可以看出铝合金中的主要合金元素 Cu、Mg、Mn 的含量(质量分数)几乎不变。由于铝合金在腐蚀过程中阴极发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 因此 O 元素的含量增加至 23.22%。同时有少量 Cl 元素出现, 其含量为 2.6%, 主要原因是 EXCO 溶液中含有的 Cl^- 吸附在铝合金表面钝化膜的缺陷处, 并与钝化膜中的阳离子反应生成可溶性产物 AlCl_3 , 从而在钝化膜上形成了活性的溶解点, 成为点蚀核^[21]。由于蚀坑内金属表面处于活性溶解状态, 而蚀坑外金属处于钝化状态, 因此在腐蚀坑内外形成了一个活化-钝化电池, 从而加速了点蚀的形成和发展。

表 2 腐蚀产物 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of corrosion products (mass fraction, %)

Al	Cu	Mg	Mn	O	Cl
68.50	3.79	1.42	0.43	23.22	2.60

2.4 电化学分析

图 11 所示为实验所得 2024 铝合金在 EXCO 溶液中不同腐蚀时间下的电化学测试结果。由图 11(a)中的极化曲线可知, 腐蚀时间从 1 h 依次增长到 9 h 的过程中, 2024 铝合金的自腐蚀电位发生负移, 腐蚀电流密度值逐渐增大, 表明 2024 铝合金发生腐蚀的趋势逐渐增大, 耐腐蚀性逐渐降低。同时从极化曲线可以看出, 随阳极极化电位的升高至自腐蚀电位以上时, 阳极电流密度快速增加, 表现为金属在活性区的阳极溶解。随后阳极电流密度增幅降

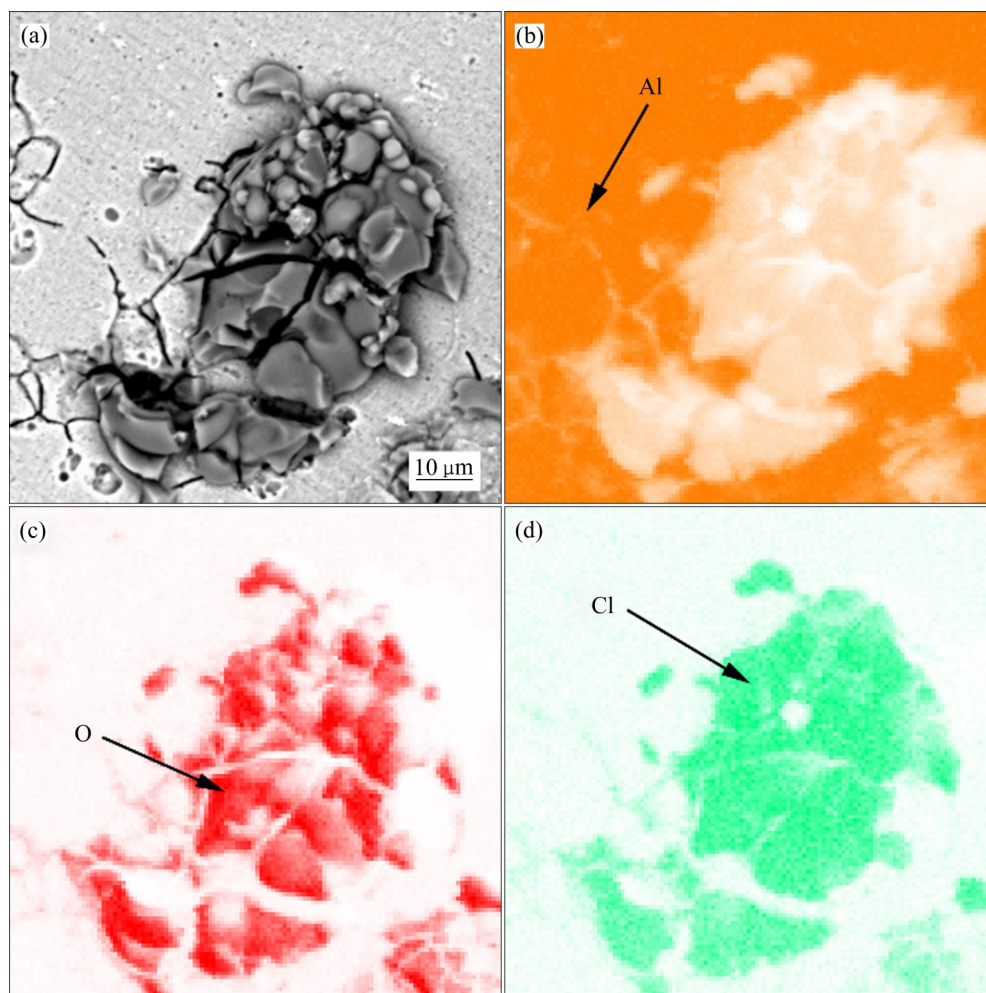


图 10 腐蚀 9 h 后的腐蚀产物形貌和 EDS 分析结果

Fig. 10 Morphology and EDS analysis results of corrosion products after corrosion for 9 h: (a) Morphology; (b) Al element; (c) O element; (d) Cl element

低,金属发生了钝化反应,在扫描电压范围内逐步形成钝化区,导致铝合金表面的阳极溶解反应受到阻止。该现象产生的原因是极化过程中生成的腐蚀产物附着在表面,阻止了 H^+ 、 Cl^- 进入铝合金基体内部参与反应。

图11(b)所示为腐蚀时间分别为1 h、3 h、6 h、9 h时腐蚀体系的EIS-Nyquist图,可以看出,2024铝合金的阻抗谱图为单容抗弧;随着腐蚀时间的延长,阻抗谱半径逐渐减小,表明2024铝合金的电荷转移电阻减小。由图11(c)可以看出,阻抗值随着腐蚀时间的延长而显著减小,并显示出较低的 $|Z|$ 值,表明耐腐蚀性逐渐降低。如图11(d)所示,相位角变化趋势相似,随着阳极氧化时间的延长,曲线的宽度逐渐减小;腐蚀9 h的试样具有最窄的峰宽,表明阳极氧化时间(9 h内)降低了铝合金的耐腐

蚀性。

图12所示为通过ZView拟合得到的EIS等效电路图, R_s 为溶液电阻, R_p 为极化电阻, $Q(CPE)$ 为常相位角原件,可视为等效电容。 Q 有两个参数,一个是 Y_0 ,其量纲为 $S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$;另一个是 n ,为无量纲的指数。根据Tafel曲线外推法可以得到试样的自腐蚀电位 φ_{corr} 和腐蚀电流密度参数 J_{corr} 等,腐蚀电流密度可用来反映腐蚀速率。

在电化学腐蚀中,金属作为阳极,在溶液中失去电子而溶解。根据法拉第定律可知,体系中通过的电流和电极上发生反应的物质的量存在严格的对应关系。当体系稳定时,腐蚀电流为 I ,腐蚀时间为 t ,则阳极溶解的金属物质的量 m 为:

$$\Delta m = \frac{MIt}{lF} \quad (3)$$

式中: M 为被腐蚀金属的相对原子质量; l 为其价

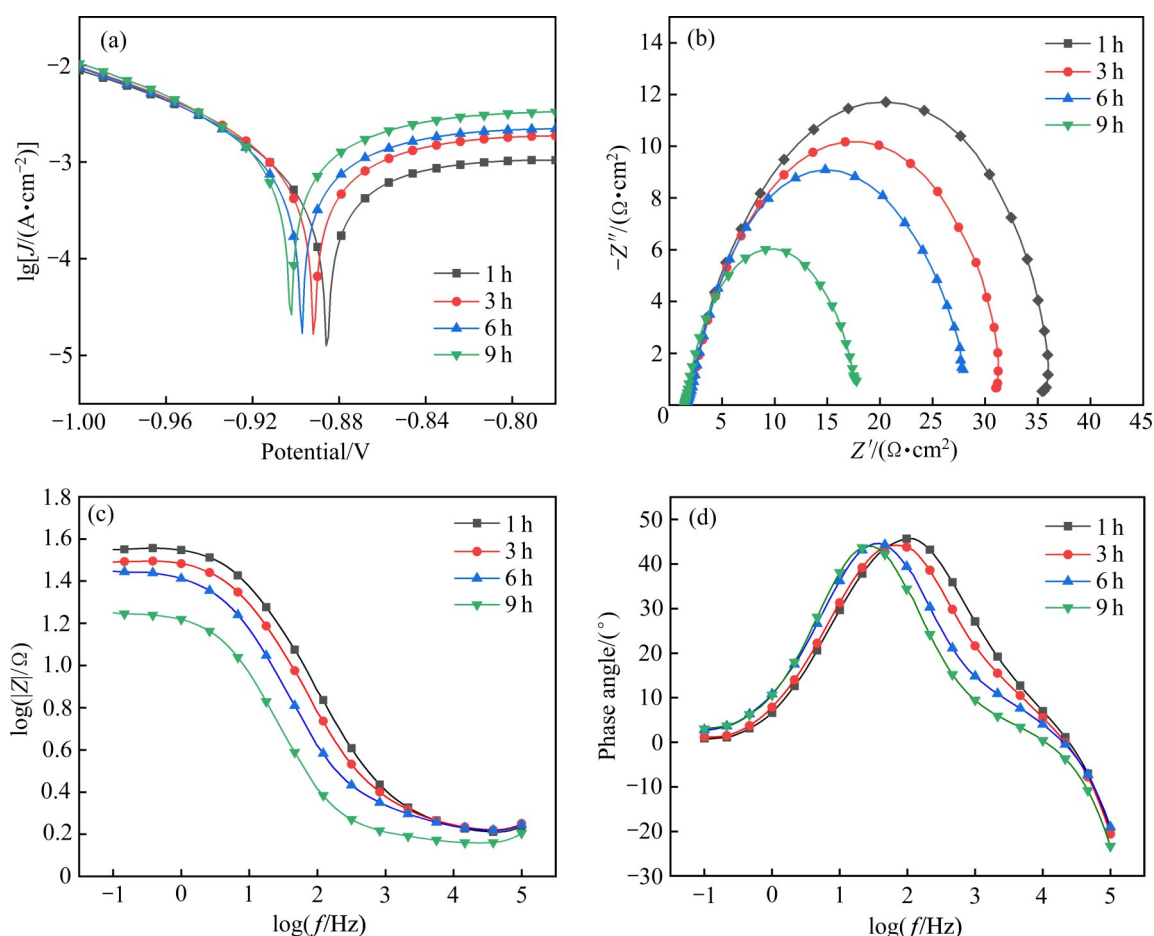


图11 不同腐蚀时间的2024铝合金电化学测试结果

Fig. 11 Electrochemical test results of 2024 aluminum alloys at different corrosion time: (a) Polarization curves; (b) EIS-Nyquist plots; (c)–(d) EIS-Bode plots

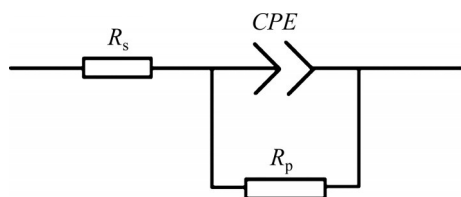


图12 EIS等效电路图

Fig. 12 EIS equivalent circuit diagram

数; F 为法拉第常数, $F=96500\text{ C/mol}$ 。

腐蚀过程中, 工作电极的表面积 S 为阳极参加反应的面积, 则腐蚀电流密度 J_{corr} 和腐蚀速率 v_{corr} 的关系为:

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \times t} = \frac{M \times J_{\text{corr}}}{l \times F \times S} \quad (4)$$

式中: v_{corr} 为腐蚀速率($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); S 为单位面积(cm^2)。

取 J_{corr} 的单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 金属的密度单位取 g/cm^3 , 可得到2024铝合金的腐蚀速率为:

$$v_{\text{corr}} = 107.735 \times J_{\text{corr}} \quad (\text{mm/a}) \quad (5)$$

将拟合得到的腐蚀电流密度 J_{corr} 代入式(5), 可得到2024铝合金在EXCO溶液中的腐蚀速率 v_{corr} 。

对动电位曲线和阻抗谱进行拟合后, 拟合参数见表3。由表3可知, 随着测试时间的增加, 溶液电阻 R_s 逐渐增大, 极化电阻 R_p 逐渐减小, Y_0 值逐渐增大, n 值更趋近于1, 说明腐蚀速率逐渐增大。同时, 自腐蚀电位 φ_{corr} 逐渐负移, 腐蚀电流密度 J_{corr} 逐渐增大, 极化电阻 R_p 与腐蚀速率 v_{corr} 呈反比关系。根据法拉第-欧姆定律, 电化学腐蚀速率与腐蚀电流密度呈正比关系, 与极化电阻呈反比关系。结合表3中的数据可知, 腐蚀9 h的极化电阻 R_p 相对于腐蚀1 h的极化电阻 R_p 减小了大约55%, 表明随着腐蚀时间的延长, 2024铝合金表面的钝化膜逐渐破裂, 暴露出的铝合金基体遭到严重腐蚀破

坏, 其耐腐蚀性逐渐降低。腐蚀9 h的电化学腐蚀速率相对于腐蚀1 h的电化学腐蚀速率增加了1倍。该现象产生的原因是极化曲线通过对工作电极施加电势, 得到体系发生反应的最大速度, 可快速考察金属表面膜层的耐腐蚀性能。在电化学极化控制的腐蚀体系中, 整个电极的反应速率由电极系统的外测电流所控制。由极化曲线拟合得到的腐蚀速率与自腐蚀条件下的腐蚀速率相比, 其增长幅度更加显著, 因此自腐蚀条件下合金力学性能的降低较为平缓^[22]。

2.5 腐蚀时间对疲劳试样断口的影响

采用扫描电子显微镜观察2024铝合金的疲劳断口, 分析不同腐蚀时间的疲劳试样断口形貌。图13所示为未腐蚀的疲劳试样断口形貌。如图13(a)所示, 在未腐蚀试样的断口处可以看到河流样花纹和许多扩展平台, 为解理断裂的特征。图13(b)所示为裂纹源区形貌, 通过EDS分析, 发现裂纹源中含有Si、Mg、Fe等元素; 对于未腐蚀的工业合金, 疲劳裂纹多萌生在夹杂物或第二相与基体的界面上; 由于应力比 $r=0.1$, 试样承受拉-拉载荷, 这些夹杂物或第二相粒子在交变应力作用下与基体沿界面分离, 促进了裂纹的萌生。在交变载荷的作用下, 疲劳裂纹开始扩展, 如图13(c)所示, 出现了解理状台阶和小平面; 裂纹并不是完全沿着垂直正应力的方向进行扩展, 有些裂纹偏离了正应力的垂直方向, 因此形成了疲劳脊。由于试样未承受压缩载荷, 所以解理形貌不易遭受破坏, 呈现出较为明显的解理特征。图13(d)所示为断口中心的瞬断区形貌, 可以看到存在大小较为均匀的韧窝, 属于典型的韧性断裂。

腐蚀1 h、3 h、6 h、9 h的疲劳试样断口中均

表3 电化学参数拟合结果

Table 3 Fitting results of electrochemical parameters

Corrosion time/h	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_p/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$Y_0/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$v_{\text{corr}}/$ ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
1	1.638	36.70	1.28×10^{-3}	0.726	-0.886	1.433	154.384
3	1.703	31.94	1.71×10^{-3}	0.726	-0.892	1.984	213.746
6	1.750	27.97	2.54×10^{-3}	0.739	-0.897	2.146	231.199
9	1.849	16.68	3.40×10^{-3}	0.798	-0.902	2.928	315.448

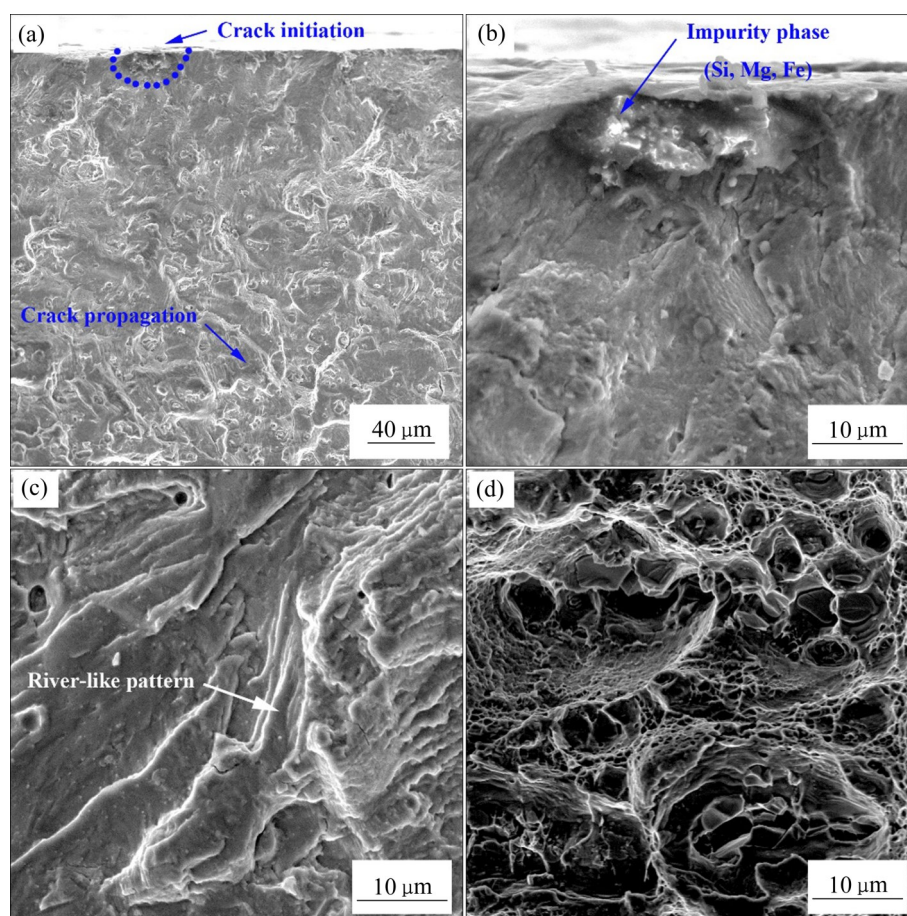


图 13 未腐蚀的疲劳试样断口形貌

Fig. 13 Fracture morphologies of uncorroded fatigue specimen: (a) Fracture shape; (b) Crack source; (c) Crack extension area; (d) Transient fracture area

出现了三个不同形态的区域, 如图 14 所示。其中 I 区是腐蚀层, 位于材料表层, 裂纹源萌生于此。对比图 14(a)~(d) 可知, 腐蚀 1 h、3 h、6 h、9 h 后, 试样的腐蚀层最大深度分别为 51.5 μm 、75.4 μm 、81 μm 、121 μm , 表明随着腐蚀时间的延长, 腐蚀对材料的渗透性逐渐增强。II 区为裂纹扩展区, 形貌较为光滑。III 区位于断口中心的位置, 也是过载瞬断区。

将腐蚀后的疲劳试样断口的 I 区、II 区、III 区分别放大, 可清晰地看到三种不同的断裂特征。图 15 所示为不同腐蚀时间的疲劳试样裂纹源区形貌(I 区放大图), 可观察到疲劳裂纹沿着晶粒边界扩展, 属于典型的沿晶断裂。由于 I 区处于材料表层, 腐蚀过程中发生了晶间腐蚀, 腐蚀沿晶界扩展, 表面滑移约束减少; 在循环交变应力的作用下, 滑移带在晶界上引起的应变不断增加, 在晶界造成位错塞

积。当位错塞积形成的应力达到理论断裂强度时, 晶粒产生位错无法复位, 晶界开裂并形成微裂纹, 断裂由此开始^[23]。对比图 15(c) 和 (d) 可以看出, 腐蚀 6 h 和 9 h 的疲劳试样断口处有沿水平方向的层状晶界开裂, 该现象表明腐蚀沿晶界扩展的深度不断增大, 对材料的侵蚀性随时间的延长而逐渐增强, 与 2.1 节的表征结果吻合。

图 16 所示为不同腐蚀时间的疲劳试样裂纹扩展区(II 区放大图), 可以看到 II 区出现了大量明显的带有河流状花样的纹理, 属于典型的解理断裂特征, 也是疲劳裂纹稳定扩展的阶段。解理断裂是穿晶断裂的一种, 是由原子键的破坏造成的沿一定解理面的低能断裂。当不同裂纹沿一个方向扩展时, 遇到解理台阶后, 裂纹就会彼此相连。解理台阶的形成是一种耗能行为, 导致了由解理台阶形成的河流花样趋于合并, 同时也减缓了裂纹

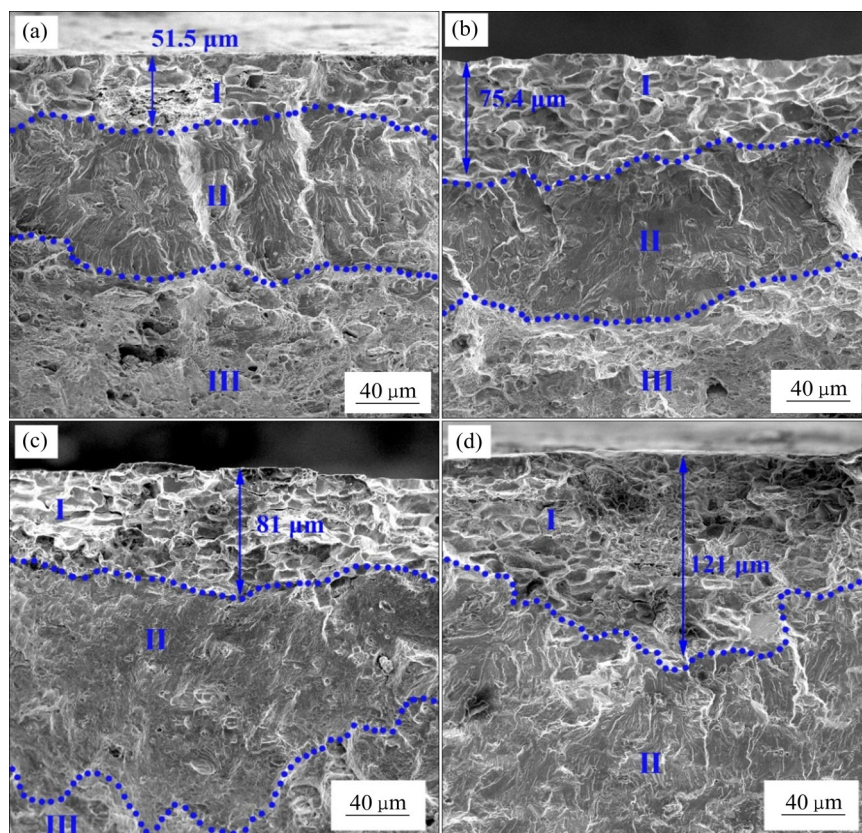


图 14 不同腐蚀时间的疲劳试样断口形貌

Fig. 14 Fracture morphologies of fatigue specimens at different corrosion time: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 9 h

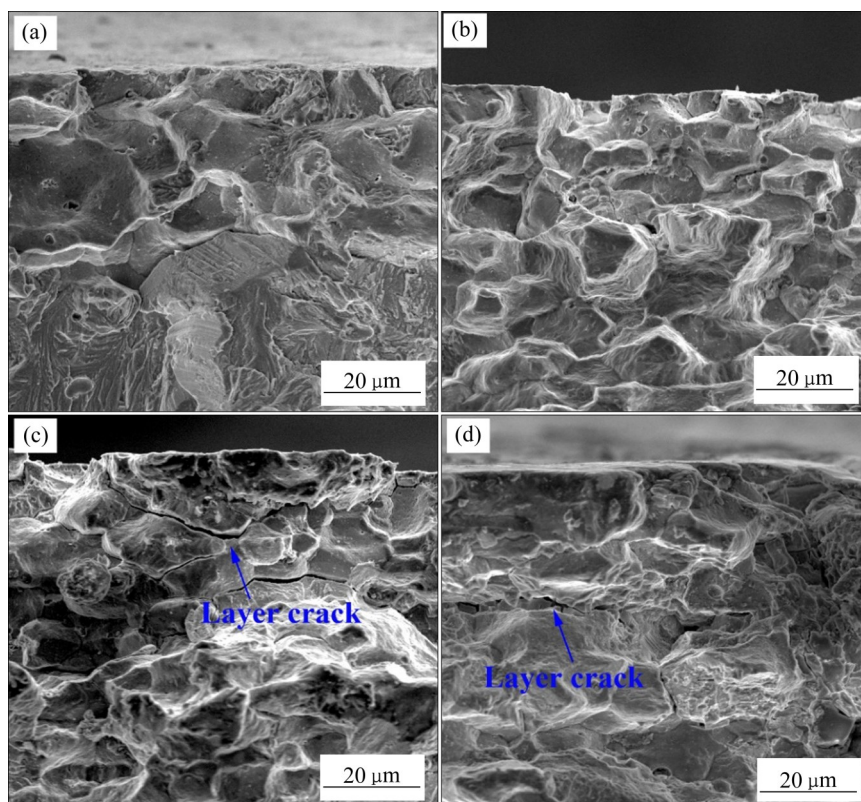


图 15 不同腐蚀时间的疲劳试样裂纹源区形貌

Fig. 15 Morphologies of crack source areas of fatigue specimens at different corrosion time: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 9 h

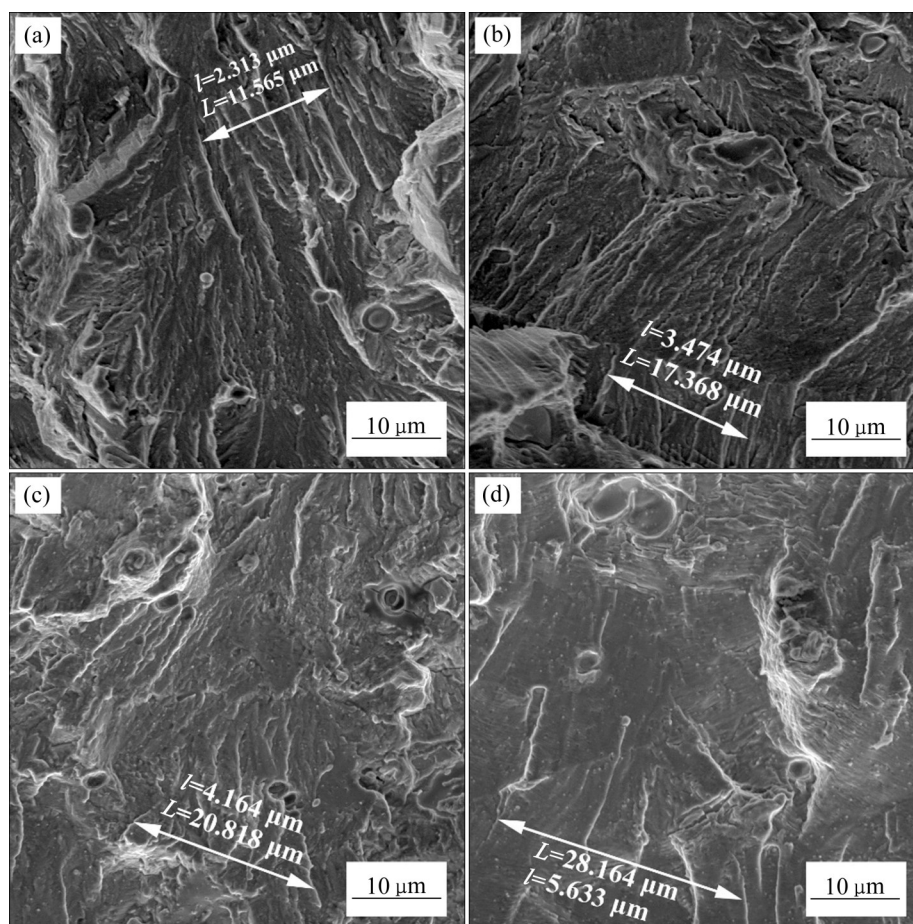


图 16 不同腐蚀时间的疲劳试样裂纹扩展区形貌

Fig. 16 Morphologies of crack extension areas of fatigue specimens at different corrosion time: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 9 h

前沿的扩展。当两个不同平面上的解理裂纹沿着同一方向扩展时, 汇合在一起就会形成解理台阶。从图 16(a)~(d)可以看到, 裂纹沿直线扩展, 形成疲劳辉纹。该现象产生的原因是铝合金的裂纹尖端沿着不同晶粒的同一个解理面扩展, 导致裂纹尖端受张开型载荷的作用, 形成了众多的平行细条状裂纹。随着裂纹扩展的进行, 疲劳辉纹的宽度逐渐增加, 断口形貌较为平滑, 是面内滑移为主导的裂纹扩展。对比图 16(a)~(d)可知, 随着腐蚀时间的延长, 疲劳条纹所在区域宽度 L 及其平均间距 l 逐渐变大, 表明材料抵抗裂纹扩展的能力逐渐降低。

图 17 所示为不同腐蚀时间的疲劳试样过载瞬断区(III区放大图), 可以看到III区出现了大小不一的韧窝, 这是韧性断裂的特征, 此时发生疲劳失效。韧窝由撕裂棱连接, 撕裂棱由细小的二次韧窝

组成。对比图 17(a)~(d)可知, 随着腐蚀时间的延长, 韧窝的尺寸逐渐减小, 韧窝越小, 表明材料在腐蚀疲劳过程中抵抗断裂的能力越弱。从瞬断区的断口形貌可以看出, 2024 铝合金以静态失效模式发生突发性的疲劳失效; 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀层深度不断加深, 试样的承载面积逐渐减小, 有效截面的承载应力逐渐增大, 最终导致试样无法承载并迅速断裂。

综上所述, 2024 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀后的疲劳断裂为沿晶断裂、解理断裂和韧性断裂的混合断裂模式。随着腐蚀时间的延长, 沿晶断裂的裂纹深度逐渐加深, 解理断裂区疲劳条纹的平均间距逐渐变大, 韧性断裂区的韧窝尺寸逐渐减小。材料抵抗裂纹扩展的能力逐渐降低, 最终造成试样的断裂失效。

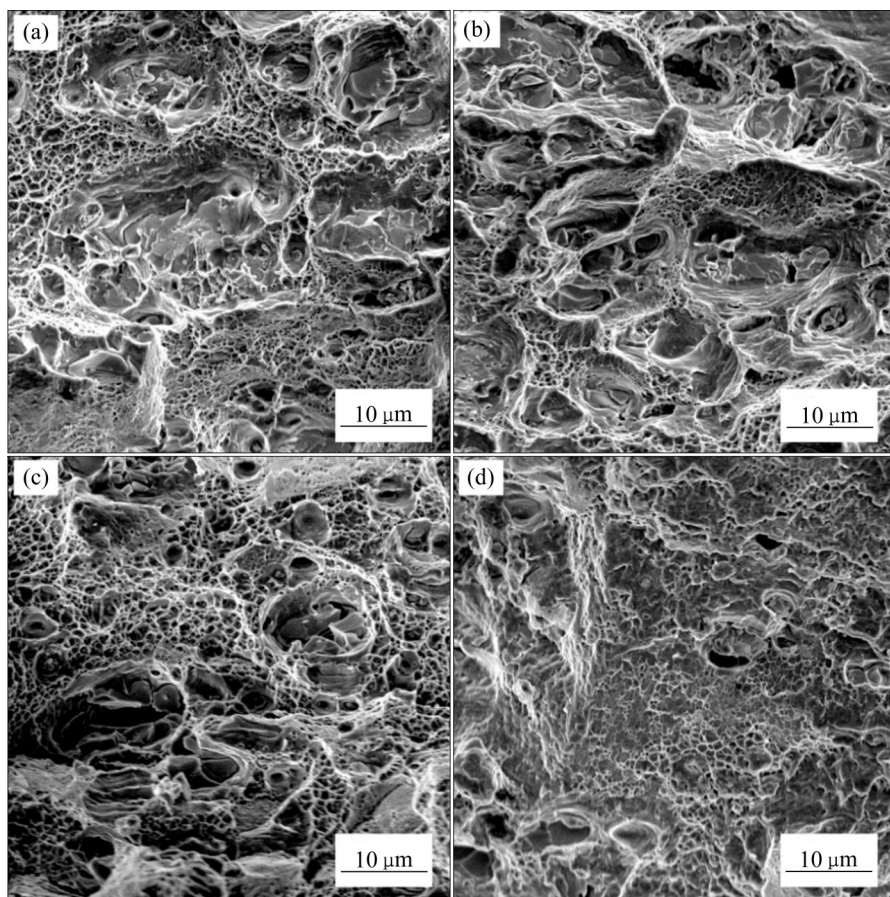


图 17 不同腐蚀时间的疲劳试样过载瞬断区

Fig. 17 Transient break areas of fatigue specimens at different corrosion time: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 9 h

3 结论

1) 2024 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀 0~9 h 时, 腐蚀形貌为点蚀和晶间腐蚀的混合腐蚀模式; 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速率逐渐增大, 蚀坑尺寸逐渐变大, 蚀坑在宽度方向的扩展快于深度方向。

2) 腐蚀对 2024 铝合金的力学性能有较大影响。在腐蚀 0~1 h 时, 蚀坑导致的应力集中使试样的硬度、抗拉强度和伸长率迅速下降, 蚀坑萌生的裂纹源诱发疲劳寿命显著下降 69%; 腐蚀超过 1 h 时, 蚀坑在深度方向的缓慢扩展削弱了应力集中的影响, 硬度、抗拉强度、伸长率及疲劳寿命的下降趋势减缓。

3) 2024 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀后的疲劳断裂为沿晶断裂、解理断裂和韧性断裂的混合断裂模式, 其中沿晶断裂的裂纹长度随腐蚀时间的延长而增大。

REFERENCES

- [1] 万 晔, 金雨楠, 申轩宇. 浅述铝合金点蚀的研究进展[J]. 材料保护, 2020, 53(8): 133–144.
WAN Ye, JIN Yu-nan, SHEN Xuan-yu. Research progress on pitting corrosion of aluminum alloy[J]. Materials Protection, 2020, 53(8): 133–144.
- [2] 郭小农, 宗绍晗, 成张佳宁, 等. 铝合金结构耐腐蚀性能研究现状简述[J]. 建筑钢结构进展, 2021, 23(6): 1–12, 60.
GUO Xiao-nong, ZONG Shao-han, CHENG Zhang-jia-ning, et al. State-of-the-art of the research on corrosion resistance of aluminum alloy structures[J]. Progress in Steel Building Structures, 2021, 23(6): 1–12, 60.
- [3] 卞贵学, 陈跃良, 张 勇, 等. 飞机用铝合金腐蚀行为和腐蚀预测研究现状及问题分析[J]. 装备环境工程, 2018, 15(5): 48–55.
BIAN Gui-xue, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, et al. Research status and problems analysis on corrosion behavior and corrosion prediction of aircraft aluminum alloy[J].

- Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(5): 48–55.
- [4] HARLOW D G. Constituent particle clustering and pitting corrosion[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(8): 2832–2838.
- [5] 秦富军. Al-Mg-Si-Cu系铝合金晶间腐蚀研究进展[J]. 铝加工, 2019(5): 12–16.
- QIN Fu-jun. Research progress on intergranular corrosion of Al-Mg-Si-Cu system aluminum alloys[J]. Aluminium Fabrication, 2019(5): 12–16.
- [6] 牟春, 温庆红, 冯旺, 等. 铝合金剥落腐蚀文献概述[J]. 铝加工, 2020(5): 9–13.
- MOU Chun, WEN Qing-hong, FENG Wang, et al. Overview of the literature on exfoliation corrosion of aluminum alloys[J]. Aluminium Fabrication, 2020(5): 9–13.
- [7] RAO A C U, VASU V, GOVINDARAJU M, et al. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1447–1471.
- [8] 孙擎擎, 孙睿吉, 陈送义, 等. 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, et al. Effect of atmospheric pollutants on electrochemical corrosion behaviour of 7B50 aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 575–581.
- [9] 王业东, 蹇海根, 杨孝梅, 等. 2A12铝合金电化学腐蚀行为研究[J]. 湖南工业大学学报, 2021, 35(1): 69–75.
- WANG Ye-dong, JIAN Hai-gen, YANG Xiao-mei, et al. Electrochemical corrosion behavior of 2A12 aluminum alloy[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2021, 35(1): 69–75.
- [10] 孙斌, 宋仁国, 李海, 等. 7003铝合金应力腐蚀裂纹扩展的电化学阻抗谱分析[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1832–1842.
- SUN Bin, SONG Ren-guo, LI Hai, et al. EIS analysis of stress corrosion cracks propagation in 7003 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1832–1842.
- [11] 李文婷, 潘若生, 赵苇杭, 等. AA7075铝合金应力腐蚀开裂过程中裂纹萌生和发展的电化学噪声[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3282–3292.
- LI Wen-ting, PAN Ruo-sheng, ZHAO Wei-hang, et al. Electrochemical noise of crack initiation and propagation of AA7075 aluminium alloy during stress corrosion cracking[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3282–3292.
- [12] ÇAPRAZ Ö Ö, IDE S, SHROTRIYA P, et al. Tensile stress and plastic deformation in aluminum induced by aqueous corrosion[J]. Acta Materialia, 2016, 115: 434–441.
- [13] OGER L, ANDRIEU E, ODEMER G, et al. Hydrogen-dislocation interactions in a low-copper 7xxx aluminium alloy: About the analysis of interrupted stress corrosion cracking tests[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 790: 139654.
- [14] 李智, 吕胜利, 李逸飞. 应力水平对2219铝合金腐蚀损伤力学性能的影响[J]. 山东科学, 2019, 32(3): 48–56.
- LI Zhi, LÜ Sheng-li, LI Yi-fei. Effect of stress level on mechanical properties of 2219 aluminum alloy caused by stress corrosion damage[J]. Shandong Science, 2019, 32(3): 48–56.
- [15] JONES K, HOEPPNER D W. Prior corrosion and fatigue of 2024-T3 aluminum alloy[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 3109–3122.
- [16] GODARD H P. The corrosion behavior of aluminum in natural waters[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1960, 38(5): 167–173.
- [17] 李旭东, 刘元海, 刘治国, 等. 预腐蚀7A09铝合金腐蚀坑处萌生疲劳裂纹扩展深度的估算[J]. 机械工程材料, 2017, 41(1): 25–29.
- LI Xu-dong, LIU Yuan-hai, LIU Zhi-guo, et al. Depth extension evaluation of fatigue cracks initiated from corrosion pits on aluminum alloy 7A09 with prior corrosion damage[J]. Materials For Mechanical Engineering, 2017, 41(1): 25–29.
- [18] 王欣. 含裂纹叶轮应力强度因子研究及疲劳寿命预测[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- WANG Xin. The study of stress intensity factor and fatigue life prediction on impeller with crack[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [19] 李鹤飞. 高强钢断裂韧性与裂纹扩展机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- LI He-fei. Investigation on fracture toughness and crack growth mechanism of high-strength steels[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [20] 李斌, 董丽虹, 王海斗, 等. 航空航天铝合金腐蚀疲劳研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 106–118.
- LI Bin, DONG Li-hong, WANG Hai-dou, et al. Research progress on corrosion fatigue of aerospace aluminum alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 106–118.
- [21] HUANG X G, XU J Q. 3D analysis for pit evolution and pit-to-crack transition during corrosion fatigue[J]. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 2013, 14(4): 292–299.
- [22] CAO Yan-hui, ZHENG Da-jiang, LI Xue-liang, et al. Enhanced corrosion resistance of superhydrophobic layered

- double hydroxide films with long-term stability on Al substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (17): 15150–15162.
- [23] 衣林, 陈跃良, 徐丽, 等. 金属材料疲劳微裂纹的萌生与扩展研究[J]. 飞机设计, 2012, 32(2): 63–67.
- YI Lin, CHEN Yue-liang, XU Li, et al. Research on initiation and propagation of fatigue micro-crack for metal materials[J]. Aircraft Design, 2012, 32(2): 63–67.

Effect of corrosion on mechanical properties of 2024 aluminum alloy

WANG Guan^{1,2}, WU Yan¹, KOU Lin-yuan^{1,2}, ZHANG Pei¹, ZOU Ze-kun¹, ZHU Xue-jun^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. Ningxia Key Laboratory of Computer Aided Engineering Technology for Intelligent Equipment, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The 2024 aluminum alloys are commonly used in the aerospace industry and are subject to corrosion from salt water environments during service, which can significantly reduce the service life of the structure. In this paper, the mechanical property changes, electrochemical corrosion mechanism and fracture crack evolution of 2024 aluminum alloy at different corrosion time were investigated by mechanical tests, electrochemical analysis and scanning electron microscope analysis. The results show that the corrosion morphology is a mixed corrosion pattern of pitting and intergranular corrosion when the immersion time is 0–9 h. As the corrosion time increasing, the corrosion rate accelerates and the size of the corrosion pit gradually increases. The corrosion pits have a significant effect on the mechanical properties of 2024 aluminum alloy. The stress concentration caused by the corrosion pits makes a rapid decrease in hardness, tensile strength and elongation of the specimens when the immersion time is 0–1 h, and there is 69% reduction in fatigue life due to crack sources sprouting from the corrosion pits. When the corrosion time is more than 1h, the slow expansion of the corrosion pits in depth direction weakens the effect of stress concentration, leading to a slowing trend of hardness, tensile strength, elongation and fatigue life reduction. The fatigue fracture of 2024 aluminum alloy after corrosion in EXCO solution is a mixed mode of intergranular fracture, cleavage fracture and ductile fractures.

Key words: corrosion; fatigue; electrochemistry; crack; 2024 aluminum alloy

Foundation item: Project(52165020) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2019AAC03031) supported by the Natural Science Foundation of Ningxia Hui Autonomous Region, China; Project(2020) supported by the Youth Top Talent Project of Ningxia Hui Autonomous Region, China; Project(2018YFB2004000) supported by the Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-09-30; **Accepted date:** 2021-11-16

Corresponding author: WANG Guan; Tel: +86-13895189949; E-mail: belonging@163.com

(编辑 何学锋)