

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0967-05

时效状态对 Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr 合金在 3.0%NaCl 溶液中局部腐蚀的影响^①

李劲风¹, 张 昭¹, 程英亮¹, 曹发和¹, 张鉴清^{1, 2}, 曹楚南^{1, 2}

(1. 浙江大学 化学系, 杭州 310027;

2. 中国科学院 金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 研究了 T8 态峰时效及 T6 态峰时效 Al-4.0Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.14Zr 合金在 3.0% NaCl 溶液中的局部腐蚀行为及其电化学阻抗特征。结果表明: T8 态峰时效处理时合金的电荷转移反应电阻大于 T6 态峰时效时的相应值; 合金腐蚀初期, 主要发生沿 Cu 或 Fe 含量较高的第二相粒子边缘的孔蚀, 后期由于亚晶界边缘贫 Cu 无沉淀带的阳极溶解而出现连续亚晶界腐蚀; 时效前的预变形减少了贫 Cu 无沉淀带的宽度, 可降低亚晶界腐蚀程度。

[关键词] Al-Li 合金; NaCl 溶液; 局部腐蚀; 时效; 预变形

[中图分类号] TG 174.3; O 646

[文献标识码] A

Al 合金中由于 Li 的加入, 其密度降低, 弹性模量提高, 并具有更高的比强度^[1], 是减轻航空航天器件重量, 降低发射和飞行费用最有效的材料之一。目前已对 Al-Li 合金的组织、性能及加工过程进行了较多的研究^[2~4], 并有多牌号的 Al-Li 合金注册、生产并在飞机制造及航天飞行器部分构件上使用^[5]。Al-Li 合金发展的下一个阶段将是大量应用于飞机制造工业^[6], 因而其腐蚀性能的研究便显得非常重要。

研究表明: 含 Li 的 Al-Li, Al-Li-Mn, Al-Li-Zr, Al-Li-Mg, Al-Li-Cu 简单二元或三元合金, 时效至峰时效时, 时效对其腐蚀阻力影响很小^[7]; Al-Li, Al-Li-Mn 及 Al-Li-Zr 强过时效时, 由于 $\delta(\text{Al}_3\text{Li}) \rightarrow \delta(\text{AlLi})$ 相转变, 其阳极行为更加明显, 腐蚀敏感性增加^[7]; 而 Al-Li-Mg 合金过时效时, 由于 Al_2MgLi 的形成, δ 相减少, 过时效对其腐蚀性能影响较小^[7]。Buchheit 等^[7, 8] 研究了显微组织不均匀性及析出相 $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ 对 AA2090 合金局部腐蚀的影响, 发现合金点蚀通常发生于亚晶界, 延长时效时间, 将导致亚晶界及晶界点蚀增加; 而基体点蚀与时效时间无关, 并通过合成 T_1 相与固溶态 AA2090 合金电化学行为的研究, 认为腐蚀过程中, T_1 相为阳极相, 基体为阴极相, 合金点蚀主要是由于 T_1 相的阳极溶解造成的。

Kumai 等^[9] 的研究发现 AA2090-T8E41 合金腐蚀主要为随机点蚀, 而 AA2090 固溶处理后直接时效(T6 态) 将导致晶间腐蚀和亚晶界腐蚀, 并由此提出了与上面截然相反的观点, 即时效时形成的晶界和亚晶界边缘贫 Cu 无沉淀带(Precipitates-free zone, PFZ) 的溶解造成晶间及亚晶界腐蚀。

迄今为止, Al-Li 合金腐蚀性能的研究仍然相当有限, 已有研究主要集中于 AA2090 及 AA8090 两个合金的局部腐蚀及应力腐蚀开裂。本文的目的在于研究时效状态对新开发的 AA2195 合金局部腐蚀性能的影响, 为该合金使用及力学性能与腐蚀性能的良好匹配提供合理的加工依据。

1 实验

研究用合金化学成分(质量分数, %) 为: Al-4.0Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.14Zr 的 Al-Li 合金。合金为轧制板材, 一部分经固溶淬火处理后直接进行峰值时效(T6 态峰时效), 另一部分固溶淬火处理后先进行一定量的预变形, 再进行峰值时效(T8 态峰时效)。

电化学测试合金电极及浸泡腐蚀样品非工作面(或非腐蚀面) 用环氧树脂密封, 其中合金电极用铜导线引出。工作面经砂纸打磨、金刚石抛光膏(2.5 μm) 抛光、丙酮除油、蒸馏水清洗后在空气中自然

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50071054); 国家重点基础研究发展规划项目(G19990650)

[收稿日期] 2002-01-29; [修订日期] 2002-03-21

[作者简介] 李劲风(1971-), 男, 博士。

干燥。试验溶液(1.5 L, 3.0% NaCl)采用去离子水和分析纯无水 NaCl 配制而成。

电化学阻抗谱采用 SCE 为参比电极、Pt 电极作为辅助电极的三电极体系测量, 在 ZPlot 1280 电化学测量单元(Electrochemical Measurements Unit)上于开路电位稳定时进行, 激励信号为幅值为 5 mV 的正弦波。测量频率范围为 20 kHz~ 0.005 Hz。测量后的阻抗谱采用 Zview 软件进行模拟。

浸泡腐蚀样品在配制好的 NaCl 溶液中浸泡不同时间(4 h, 2 d, 10 d), 材料表面明显可见腐蚀产物。取出后采用 70~ 80 °C 的含 2% CrO₃ + 5% H₃PO₄ 的水溶液浸泡, 除去其表面腐蚀产物, 而后采用扫描电镜(SEM)观察腐蚀后合金表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱

图 1 所示为两种处理状态时合金在 3.0% NaCl 溶液中浸泡约 48 h 时的电化学阻抗图谱(符号点标记)。两种合金均表现出一个共同特征, 即高频部分为一半圆容抗弧, 而低频部分则为另一半圆容抗弧的初始部分, 实际上 Bode(相位角)图显示, 高频及中频部分为两个大部分重叠的半圆容抗弧。

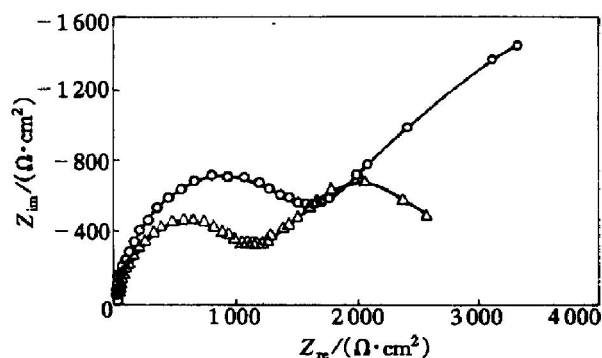


图 1 T8 态峰时效及 T6 态峰时效合金电化学阻抗谱

Fig. 1 Experimental (points) and simulated (line) impedance plots of T8 peak-aged (○) and T6 peak-aged (△) alloys immersed in 3.0% NaCl solution for 48 h

目前, 电化学阻抗研究一般根据材料的腐蚀特征, 建立其腐蚀过程的电化学等效电路模型, 进行模拟分析。Garrard^[10]在研究 AA2090 及 AA8090 合金在除氧的 3.5% NaCl 溶液中腐蚀时建立了如图 2 (a) 所示的等效电路, 其中 R_s 为溶液电阻, R_m 为钝化膜电阻, C_m 为合金-膜层-溶液所有界面的综合电容, R_t 为电荷转移反应电阻, C_t 指双电层电

容。然而该等效电路物理意义并不明确, 没有涉及到材料的腐蚀类型。

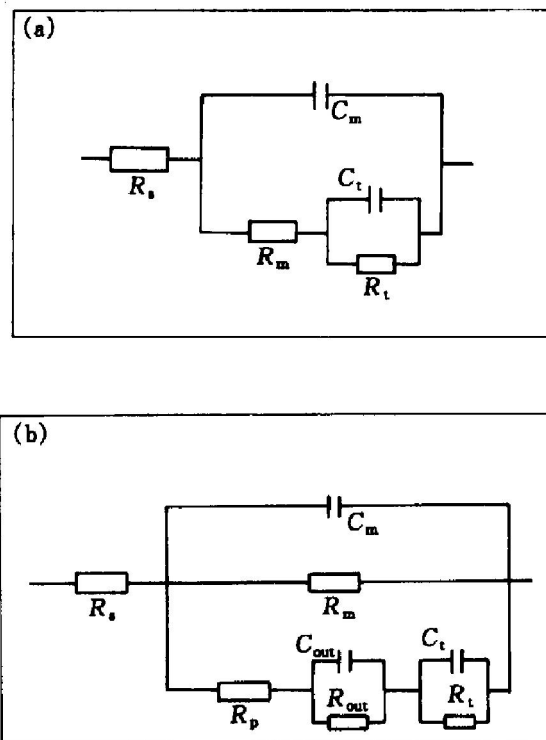


图 2 等效电路模型示意图

Fig. 2 Equivalent circuits (a) drafted by Garrard^[10] and (b) used in present research

张鉴清等^[11]在研究 AA2024 合金孔蚀的基础上, 提出了如图 2(b) 所示的另一等效电路模型。这里 R_s 为溶液电阻, C_m 为合金电极表面膜(包括原始钝化膜及溶液中腐蚀后的腐蚀产物膜)的电容, R_m 为膜电阻, R_p 为孔蚀电阻, C_{out} 为孔蚀产物电容, R_{out} 为孔蚀产物电阻, C_t 为双电层电容, R_t 为电荷转移反应电阻。该等效电路模型经研究与实际腐蚀情况比较相符, 本研究采用该等效电路模型进行阻抗模拟分析。然而由于 2XXX 系合金(亚)晶界腐蚀倾向较大, 因此所采用等效电路元件物理意义有一定的变化, 即 R_p 为孔蚀或(亚)晶界腐蚀电阻, C_{out} 为孔蚀或(亚)晶界腐蚀产物电容, R_{out} 为孔蚀或(亚)晶界腐蚀产物电阻, 其它等效电路元件物理意义不变。由该等效电路模拟结果如图 1 中实线部分所示, 与实验结果符合得较好, 模拟出的 T8 态峰时效及 T6 态峰时效时电荷转移反应电阻分别为 $8\,874\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 及 $1\,177\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

2.2 腐蚀形貌

两种状态合金在溶液中浸泡 4 h 后表面即已经开始形成灰色腐蚀产物膜, 随时间延长腐蚀产物膜颜色逐渐加深至黑色。由于这层腐蚀产物的覆盖,

SEM 不能观察到合金表面的任何腐蚀特征, 因此采用 70~ 80 ℃的含 2%CrO₃+ 5%H₃PO₄ 的水溶液浸泡, 除去其表面腐蚀产物, 以便于 SEM 形貌特征分析。

图 3(a) 所示为 T8 态峰时效处理合金浸泡 4 h 后的典型的腐蚀形貌特征。此时合金已发生了严重的孔蚀, 而且这些孔蚀主要发生于白色第二相粒子的边缘。能谱分析表明, 这些粒子 Cu 或 Fe(主要为 Cu) 含量比较高, 这说明合金中孔蚀优先形成于 Cu 含量较高的第二相粒子边缘。图 3(b) 所示为 T6 态峰时效合金浸泡 4 h 后的腐蚀表面 SEM 形貌。与 T8 态峰时效合金相同, 此时合金已经发生了孔蚀, 且孔蚀同样发生于白色第二相粒子边缘; 不同的是, 此时合金发生了一定程度的亚晶界腐蚀, 由于其程度很轻, 从 SEM 照片极难分辨。

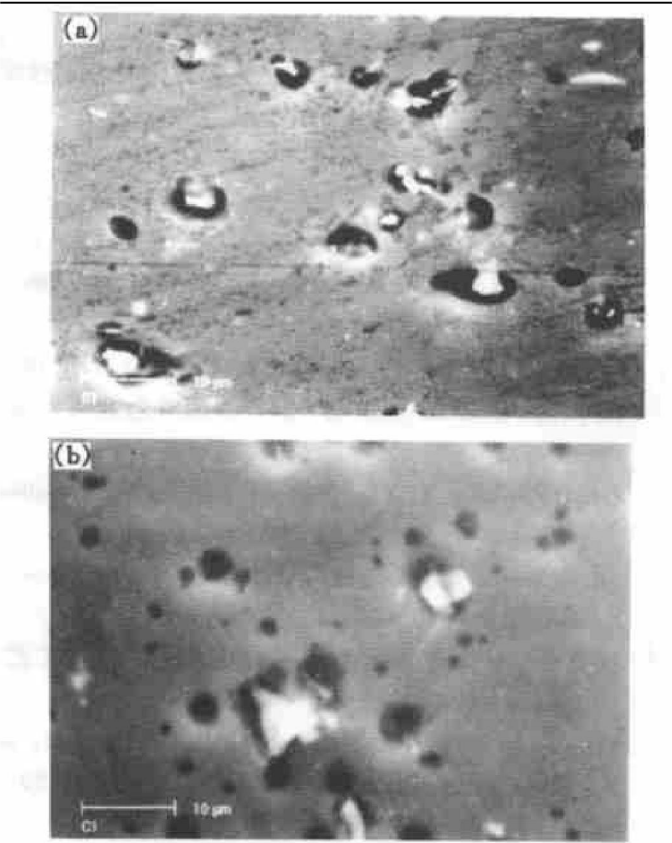


图 3 浸泡 4 h 后合金腐蚀的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM corrosion morphologies of T8 peak-aged (a) and T6 peak-aged (b) alloys immersed in 3.0% NaCl solution for 4 h

孔蚀优先发生于含 Cu 量较高的第二相粒子边缘, 且与这些粒子及合金基体的电化学性能有关。Buchheit 研究了模拟合成的 Al-Cu-Fe 粒子和固溶处理 AA2090 合金(简称 AA2090-SHT) 的腐蚀电位及其组成腐蚀微电池时的腐蚀电流, 如表 1 和 2 所示。腐蚀时, 这些粒子将作为阴极相存在, 导致其边缘基体的阳极溶解。前面所发现的孔蚀正是由

表 1 AA2090-SHT 及模拟合成第二相粒子的开路电位^[8]

Table 1 Open-circuit potentials for AA2090-SHT and simulated constituent particle in 3.5% NaCl solution	
Material	Corrosion potential (vs SCE) / V
AA2090-SHT	- 0.72
Al-14Cu	- 0.62
Al-18Cu-5Fe	- 0.67
Al-24Cu-5Fe	- 0.675

表 2 模拟合成粒子与 AA2090-SHT 组成腐蚀电偶时的电流^[8]

Table 2 Summary of currents from galvanic couples of AA2090-SHT and simulated constituent particle	
Constituent particle	Current density/(A·cm ⁻²)
Al-14Cu	- 5 × 10 ⁻⁷
Al-18Cu-5Fe	- 7 × 10 ⁻⁶
Al-24Cu-5Fe	- 3 × 10 ⁻⁶

于这个原因形成的。

图 4 所示为两种处理状态合金浸泡 10 d 后的腐蚀表面形貌特征。合金孔蚀面积及孔蚀深度都有所增加, 并导致蚀孔中第二相粒子的脱落。而且此时两种处理状态的合金均已发生了一定程度的亚晶界腐蚀; 相对而言, T8 态峰时效时亚晶界腐蚀程度较轻(图 4(a)), 而 T6 态峰时效时亚晶界腐蚀程度加深(图 4(b))。此时 T8 态峰时效合金蚀孔中有明显的亚晶界腐蚀, 这可能是由于孔蚀的自催化作用, 蚀孔中腐蚀介质酸性增加而导致的。

本研究用的 Al-Li 合金主要析出强化相为 T₁ 相(Al₂CuLi), 并含有一定量的 θ 相(Al₂Cu)^[12, 13]。其中 θ 相容易在晶界沉淀析出, 而 T₁ 相则通常沿亚晶界及晶内位错处析出; 同时 Niskanen 等^[14] 发现经固溶淬火及随后时效处理的 Al-Cu-Li 系合金, 在 T₁ 及 θ 相在晶界及亚晶界析出时需吸收(亚)晶界附近区域的 Cu 原子, 从而在(亚)晶界边缘形成一贫 Cu 无沉淀带。该贫 Cu 无沉淀带对合金的腐蚀将产生很大的影响。虽然 Buchheit 等^[8] 通过研究 T₁ 相及固溶态 AA2090 合金的电化学行为后认为相对于基体而言, T₁ 为阳极相, 基体为阴极相。然而, 他们没有考虑到合金的时效析出过程中贫 Cu 无沉淀带与固溶态基体的差异。而本研究中腐蚀后期的局部腐蚀表现为连续的亚晶界腐蚀, 因此可以认为腐蚀过程中 T₁ 相为阴极相, 贫 Cu 无沉淀带(具有连续性)为阳极相, 而贫 Cu 无沉淀带的优先阳极溶解即导致了连续的亚晶界腐蚀。这一观点与 Niskanen 等^[14] 的观点一致。

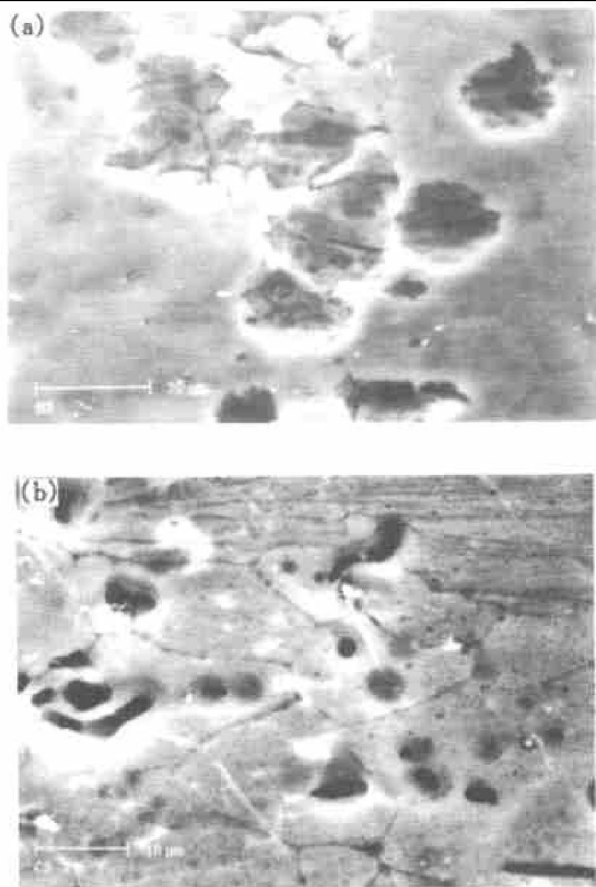


图 4 浸泡 10 d 后合金腐蚀的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM corrosion morphologies of T8 peak-aged (a) and T6 peak-aged (b) alloys immersed in 3.0% NaCl solution for 10 d

由于 T_1 相主要形核于亚晶界及位错处, 时效前的预变形(T8 态)通过增加基体中的位错可促进 T_1 相大量而均匀形核, 从而阻碍贫 Cu 无沉淀带的形成^[14]或减小其宽度^[6]。正是由于这一原因, T8 态峰时效合金亚晶界腐蚀程度较 T6 态峰时效时轻。也可能是这一原因, 由阻抗模拟的 T8 态峰时效时电荷转移反应电阻高于 T6 态峰时效时的相应值。

3 结论

1) 在 3.0% NaCl 溶液中电化学腐蚀时, Al-4.0 Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.14Zr 合金 T8 态峰时效时电荷转移反应电阻大于 T6 态峰时效时的相应值。

2) 合金腐蚀形式主要表现为孔蚀及亚晶界腐蚀, 且腐蚀初期主要为含 Cu 或 Fe 量(主要为 Cu)较高的第二相粒子边缘的孔蚀, 腐蚀时间延长, 则出现亚晶界腐蚀。

3) 合金亚晶界腐蚀是由于亚晶界边缘贫 Cu 无沉淀带的阳极优先溶解而造成的; 时效前的预变形减少了贫 Cu 无沉淀带的宽度, 从而降低了亚晶界腐蚀程度。

[REFERENCES]

- [1] 张灵泉. 铝-锂合金合金发展现状[J]. 轻合金加工技术, 1986(7): 23-28.
ZHANG Ling-quan. Current development status of Al-Li alloys [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1986 (7): 23-28.
- [2] 陈小群, 尹志民. 2091 铝锂合金变形断裂过程的原位观察[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 155-157.
CHEN Xiao-qun, YIN Zhi-min. In-situ observation of deformation and fracture in 2091 Al-Li alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(3): 155-157.
- [3] 章四琪, 沈键, 张新明, 等. 铝锂合金管材热挤压变形特性[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 96-100.
ZHANG Si-qi, SHEN Jian, ZHANG Xin-ming, et al. Hot extrusion behavior of 2091 Al-Li alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 96-100.
- [4] 赵志龙, 李晓玲, 徐磊, 等. 2090 铝锂合金 T_1 相强化作用及微量 Ce 的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 546-551.
ZHAO Zhi-long, LI Xiao-ling, XU Lei, et al. Strengthening effect of T_1 precipitates and influence of minor cerium in 2090 Al-Li alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 546-551.
- [5] 夏德顺. 铝锂合金的发展和应用[J]. 航天工艺, 1998, (1): 50-54.
XIA De-shun. Development and application of Al-Li alloys [J]. Astronautics Technology, 1998(1): 50-54.
- [6] 田荣璋, 王祝堂. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
TIAN Rong-zhang, WANG Zhu-tang. Aluminum Alloys and Fabrication [M]. Changsha: Central South University Press. 2000.
- [7] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Localized corrosion behavior of alloy 2090—the role of microstructural heterogeneity [J]. Corrosion, 1990, 46(8): 610-617.
- [8] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Electrochemical behavior of the T_1 (Al₂CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2% Li-3% Cu alloys [J]. Corrosion, 1994, 50(2): 120-123.

- [9] Kumai C, Kusinski J, Thomas G, et al. Influence of aging at 200 °C on the corrosion resistance of Al-Li-Cu alloys[J]. Corrosion, 1989, 45(4): 294–302.
- [10] Garrard W N. Corrosion behavior of aluminum-lithium alloys[J]. Corrosion, 1994, 50(3): 215–225.
- [11] ZHANG Jian-qing, ZHANG Zhao, WANG Jian-ming, et al. Corrosion monitoring of LY12 alloy in NaCl solution with electrochemical noise technique[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 14(2): 91–96.
- [12] 郑子樵, 黄碧萍, 尹登峰. 微量 Ag 和 Mg 在 2195 合金中的合金化作用[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 42–45.
- ZHENG Zi-qiao, HUANG Bi-ping, YIN Deng-feng. Alloying role of Ag and Mg in 2195 alloy [J]. J Cent South Univ Technol, 1998, 29(1): 42–45.
- [13] 易宏坤, 郑子樵. 微量 Mg, Ag 对 Al-Li-Cu 系合金性能和组织的影响[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(3): 292–294.
- YI Hong-kun, ZHENG Zi-qiao. The influence of small additions of silver and magnesium on microstructure and properties of Al-Li-Cu system alloys [J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30(3): 292–294.
- [14] Niskanen P, Sanders T H, Kinker J G, et al. Corrosion of aluminum alloys containing lithium [J]. Corrosion Science, 1982, 22(4): 283–304.

Effect of aging state on localized corrosion behavior of Al-4.0Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.14Zr alloy in 3.0% NaCl solution

LI Jin-feng¹, ZHANG Zhao¹, CHENG Ying-liang¹, CAO Fa-he¹
ZHANG Jian-qing^{1, 2}, CAO Chun-nan^{1, 2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

[Abstract] The localized corrosion behavior and electrochemical impedance spectrum characteristics of T8 peak-aged and T6 peak-aged Al-4.0Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.14Zr alloys immersed in 3.0% NaCl solution were studied. The results show that the charge transfer reaction resistance of T8 peak-aged alloy is greater than that of T6 peak-aged one. During the early immersion, pitting corrosion, the major corrosion form, occurs at the edge of more Cu/Fe-containing constituent particle. With increasing immersion time, subgrain boundary corrosion is formed due to anodic dissolution of Cu-depleted precipitates-free zone. Pre-deformation before aging detours the formation of Cu-depleted precipitates-free zone and decreases the subgrain boundary corrosion.

[Key words] Al-Li alloy; localized corrosion; NaCl solution; aging; pre-deformation

(编辑 彭超群)