

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1189-05

LC4 铝合金剥蚀及其电化学阻抗行为^①

李劲风¹, 张 昭¹, 曹发和¹, 程英亮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 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

[摘 要] 研究了 LC4 铝合金双级过时效处理板材在 EXCO 剥蚀溶液中的剥蚀行为及其相应的电化学阻抗谱。结果表明, 腐蚀由晶界孔蚀发展为沿平行于表面的晶界腐蚀, 并在晶界堆积大体积的楔形腐蚀产物, 挤压表层晶粒而导致剥蚀。由于双级过时效处理使强化相 η 均匀析出, 降低了合金的晶间腐蚀程度, 导致合金剥蚀程度很轻, 主要表现为局部小面积的金属表层鼓泡剥蚀。剥蚀后, 电化学阻抗谱由两个容抗弧组成, 其中高频容抗弧源于合金原表面, 而中低频容抗弧源于剥蚀后露出并与腐蚀介质接触的新界面。有可能根据这两个容抗成分的分析来定量判断合金的剥蚀程度。

[关键词] LC4 铝合金; 剥蚀; 电化学阻抗

[中图分类号] TG 174.3; O 646

[文献标识码] A

铝合金由于其密度小、比强度大, 目前仍然是航空航天结构件的主要材料, 特别是 2XXX 系 (Al-Cu-Mg 系) 及 7XXX 系 (Al-Zn-Mg-Cu 系) 铝合金。为改善铝合金的性能, 对铝合金加工过程的研究仍在进行^[1, 2]。

剥蚀是对铝合金危害性很大的一种腐蚀形式, 也是飞机结构件腐蚀的主要形式之一, 将导致材料强度和塑性的大幅度下降^[3], 从而降低材料的使用寿命。材料发生剥蚀时须具备一个必要条件, 即晶粒呈平行于材料表面、宽而长的扁平状^[4]。它既有晶间腐蚀的特征, 也可以认为属于应力腐蚀的类型。由于自然条件下发生剥蚀通常需很长时间, 因此实验室通常采取一定方法加速剥蚀进行, 并建立了相应的实验标准, 如测试 2XXX 系及 7XXX 系铝合金剥蚀性能的 EXCO 标准^[5]。通常剥蚀程度可分为 4 个等级, 分别是 EA(金属表面呈小区鼓起、小薄片及粉状的表层剥蚀形貌), EB(金属明显分层, 腐蚀渗透至金属内部), EC(剥蚀渗透至金属内部一定程度), ED(相对 EC 而言, 剥蚀渗透至金属内部更深, 并导致金属剥落)。

不同热处理状态对铝合金剥蚀性能有不同的影响。研究表明, T6 态峰时效 LY12 铝合金剥蚀性能敏感性高于 T3 态(自然时效)^[4]。Kelly 等人^[6]及 Habashi 等人^[7]通过测试由腐蚀产物产生的最大外推力入手, 发现由腐蚀产物产生的外推力大小与合金的时效状态及固溶淬火速度有关, 而且腐蚀产物

外推力的时域曲线上存在一孕育期 t_i , 腐蚀产物最大外推力平台越高, t_i 越短。由此他们提出可根据孕育期 t_i 的长短来评价材料的剥蚀性能^[7]。

本文作者研究了 LC4 合金在 EXCO 溶液中剥蚀时的电化学阻抗谱, 建立了剥蚀与电化学阻抗的对应关系, 为应用电化学阻抗研究剥蚀提供依据。

1 实验

研究采用 ASTM G34-79 标准^[5], 在 EXCO 溶液(4 mol/L NaCl+ 0.5 mol/L KNO₃+ 0.1 mol/L HNO₃, pH= 0.4)中进行剥蚀实验。LC4 合金成分(质量分数)为 5.61% Zn, 2.16% Mg, 1.68% Cu, 0.21% Mn, 0.11% Cr; 合金经固溶处理后, 进行双级过时效热处理(121 °C, 35 h+ 160 °C, 20 h)。EXCO 剥蚀介质体积为 230 mL, LC4 合金与 EXCO 溶液接触的面积(即剥蚀面积)为 12.56 cm²。试样在溶液中浸泡不同时间(6, 16, 24, 48 h)后取样。取样前约 1 h, 采用以饱和甘汞电极为参比电极、Pt 电极为辅助电极的三电极系统, 在 Potentiostat/Galvanostat Model 263 上测量剥蚀体系的电化学阻抗谱(EIS), 其中低频部分采用 Model 5210 锁相放大器完成。剥蚀及测量体系如图 1 所示。

由于腐蚀产物在合金表面的覆盖, SEM 难于观察到合金表面的剥蚀特征, 因此在阻抗测量完毕取样后, 将剥蚀试样截分成两部分进行 SEM 形貌

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50271066); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650)

[收稿日期] 2002-02-26; [修订日期] 2002-05-08

[作者简介] 李劲风(1971-), 男, 博士。

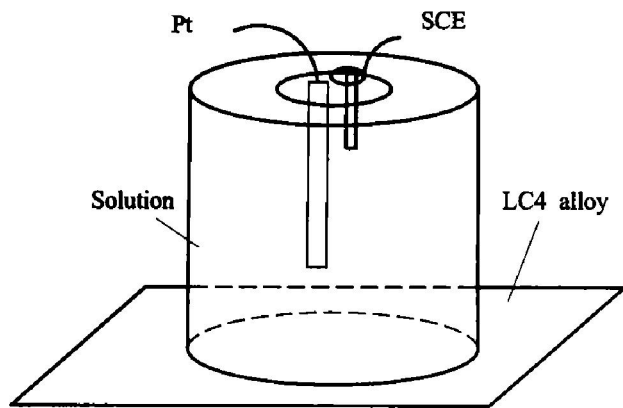


图 1 剥蚀及阻抗谱测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of exfoliation corrosion and EIS measurement

观察。其中一部分采用 70~80 °C 的 2% CrO_3 + 5% H_3PO_4 水溶液浸泡除去腐蚀产物后观察合金表面形貌；另一部分用环氧树脂镶样，砂纸打磨并抛光后观察剥蚀后的截面形貌。

2 结果及讨论

2.1 剥蚀形貌

图 2(a) 所示为 LC4 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡 6 h 后表面的腐蚀形貌，此时合金表面已发生了严重的点蚀，并在某些晶界部位发生了一定程度的晶界孔蚀。随浸泡时间延长，孔蚀向内部发展，图 2(b) 所示为 LC4 合金浸泡 12 h 后腐蚀的截面形貌。

当浸泡时间进一步延长至 24 h，合金表面部分区域已发生了金属表层鼓泡并开始与合金里层剥离。从 SEM 截面形貌可以发现，腐蚀沿平行于合金表面发展，并在腐蚀区形成了一相对而言的大体积且呈楔形的腐蚀产物，如图 3 所示。

浸泡 48 h 后，合金剥蚀程度稍有增加，部分表层已经完全剥落，露出新的表面，而且此时已经发生了多层层间剥蚀，且这些层间剥蚀都沿平行于表面的晶界进行，如图 4 所示。然而，从整体而言，合金只发生了小区域的鼓泡剥蚀，而无大面积的连续剥蚀，同时剥蚀渗透至合金内部较浅 ($< 100 \mu\text{m}$)；与 2XXX 系及 7XXX 系铝合金剥蚀程度标准^[5]比较，合金的剥蚀程度为 EA(表面浅层的局部鼓泡剥蚀)。

LC4 合金为 Al-Zn-Mg-Cu 系合金，其最主要的析出强化相为 η 相 (MgZn_2) 和 S 相 (Al_2CuMg)。当合金进行 T6 态单级时效时，强化相优先在晶界析出，并有可能在晶界形成一无沉淀带。相对于晶界无沉淀带及合金基体而言，晶界析出的 η 相为阳

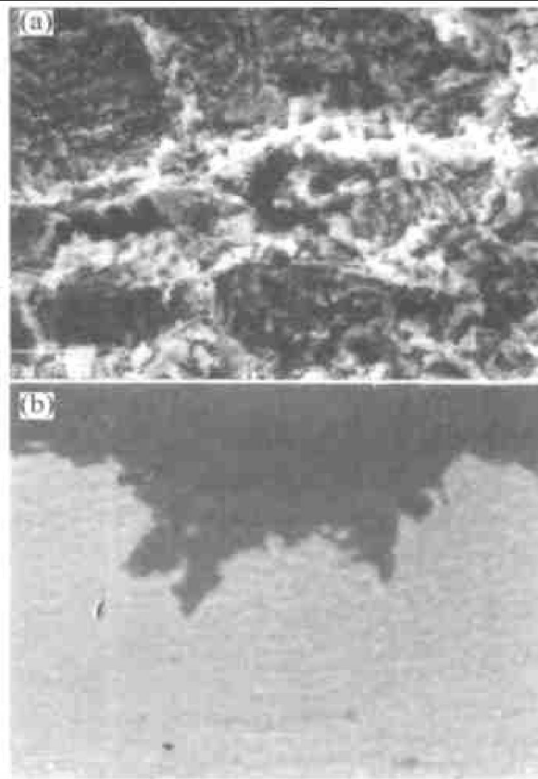


图 2 LC4 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡前期的腐蚀形貌

Fig. 2 SEM morphologies of LC4 alloy

(a) —Surface after 6 h of immersion;
(b) —Section after 12 h of immersion

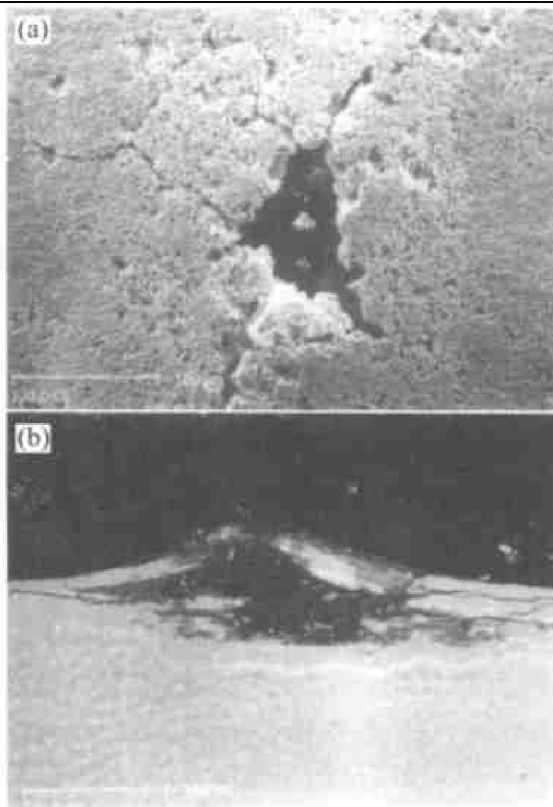


图 3 LC4 合金在 EXCO 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of LC4 alloy

surface (a) and section (b) after 24 h of immersion in EXCO solution

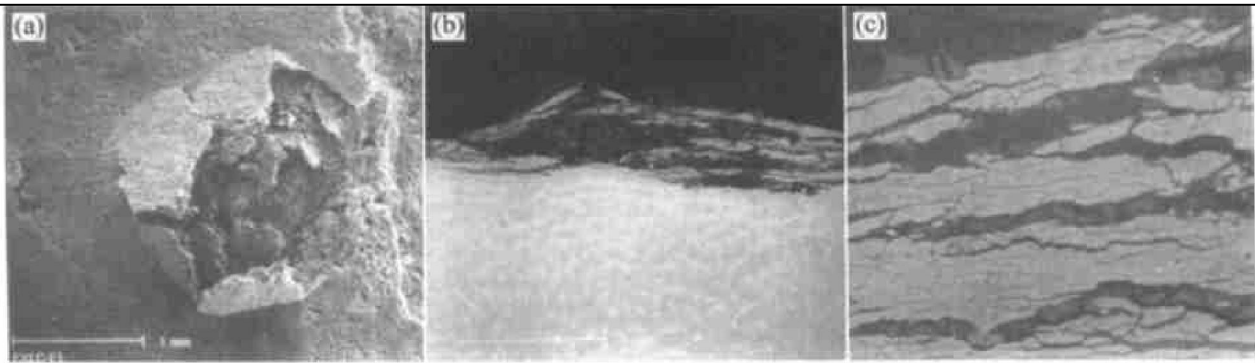


图 4 LC4 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡 48 h 后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of LC4 alloy surface (a) and section(b), (c) after 48 h of immersion in EXCO solution

极相。 η 相的阳极溶解将导致晶界腐蚀的出现，进而产生非常严重的剥蚀^[8]。当进行双级过时效处理时，一级时效可生成大量均匀且弥散分布的稳定 GP 区，这种 GP 区在更高温度下不会溶解；随后更高温度下的二级时效将使这些 GP 区转变成过渡相 η' 相，最后转变成均匀且弥散分布的平衡相 η 相^[9]。一级时效时均匀且弥散分布 GP 区的形成，阻滞了合金的局部脱溶，进而阻碍了晶界附近无沉

淀带的形成；而 η 相的均匀弥散分布及晶界附近无沉淀带形成受到阻碍，降低了晶间腐蚀的电化学动力^[9, 10]，因而晶间腐蚀程度较轻。由此可知，剥蚀程度可能与晶间腐蚀程度有关，晶间腐蚀程度低，剥蚀程度轻微。

2.2 电化学阻抗谱

图 5 所示为 LC4 合金在 EXCO 溶液中浸泡不

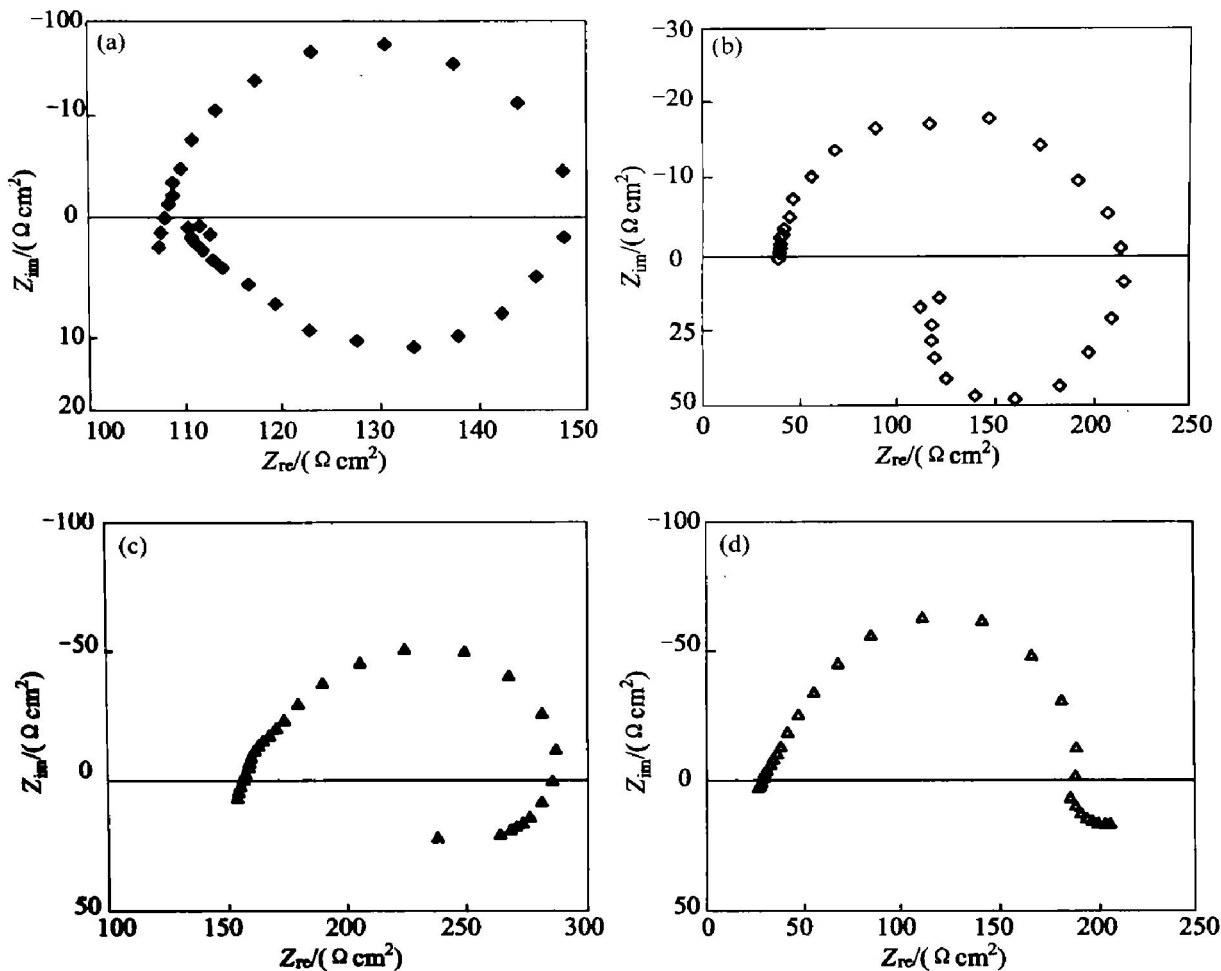


图 5 LC4 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱复平面图

Fig. 5 Nyquist plots of impedance of LC4 alloy immersing in EXCO solution for 5 h (a), 9 h (b), 23 h (c) and 47 h (d)

同时间的电化学阻抗谱。浸泡前期, 阻抗谱高频部分为一容抗弧, 而中低频部分有一非常明显的感抗弧存在。随浸泡时间的延长, 中低频感抗成分逐渐变小, 或者说随浸泡时间的延长, Bode 图(频率—相位角)(图 6)与相位角零轴交点向低频部分负移。当浸泡 23 h 后, 合金已发生剥蚀, 此时阻抗谱由高频及中低频两个容抗弧组成。

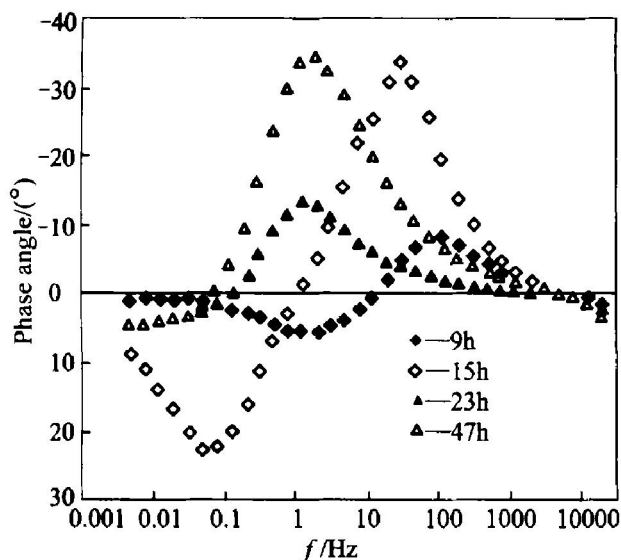


图 6 LC4 合金在 EXCO 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱 Bode 图

Fig. 6 Bode plots of LC4 alloy immersing in EXCO solution for different time

根据合金剥蚀形貌分析可知, 合金与腐蚀介质接触面可分为两部分, 一部分为合金电极原表面, 另一部分为合金发生剥蚀后露出并与腐蚀介质接触的新界面。这两部分在合金剥蚀的电化学阻抗测试时的不同频率部分起响应。Conde 等人^[11]在研究 8090 Al-Li 合金剥蚀行为时发现, 当合金发生剥蚀时, 其电化学阻抗谱由高频及低频两个容抗弧组成。Keddam 等人^[12]在研究 2024-T351, 6013-T6 及 2219-T87 铝合金剥蚀时亦发现了类似的电化学阻抗谱。他们均认为高频部分容抗弧是由作用于合金原表面的输入扰动信号所产生, 而低频部分则源于剥蚀后露出并与腐蚀介质接触的新界面。而本研究中当合金发生剥蚀时, 电化学阻抗谱由两个容抗弧组成这一特征也可说明合金剥蚀表面的不同部分在不同频率段发生响应。因此, 在 EXCO 剥蚀溶液中, 可以根据其电化学阻抗行为来说明材料是否已经发生剥蚀。

另一方面, 从合金剥蚀发展的过程来看, 合金表层尚未完全剥落时, 随合金剥蚀程度的加深, 合金与腐蚀介质接触的新界面面积有增加的趋势。由

于合金原表面和与腐蚀介质接触的新界面在阻抗测试时不同频率部分起响应, 这两部分面积大小变化将通过阻抗谱反映出来。因此有可能根据电化学阻抗谱两个容抗弧的大小变化, 或通过剥蚀等效电路的模拟分析来定量判断合金的剥蚀程度, 这项研究正在进行之中。

3 结论

1) 双级过时效 LC4 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡 23 h 后即开始发生剥蚀, 随浸泡时间延长至 48 h, 其剥蚀程度稍有增加。从整体而言, 剥蚀程度轻微, 主要表现为小区域的表层鼓泡剥蚀。

2) 合金剥蚀由晶界孔蚀向内发展, 而后腐蚀沿平行于表面的晶界发展, 在晶界处堆积相对于原晶界的大体积楔形腐蚀产物, 挤压合金表层晶粒使其向外剥离。由于双级过时效促进了 η 相均匀弥散析出并阻碍了晶界附近无沉淀带的形成, 其晶间腐蚀程度弱, 导致剥蚀程度轻微。

3) 合金发生剥蚀后, 其电化学阻抗谱容抗部分由高频及中低频两个容抗弧组成, 其中高频部分是由作用于合金原表面的输入扰动信号所产生, 低频部分则源于剥蚀后露出并与腐蚀介质接触的新界面。电化学阻抗谱上这两个容抗成分的分析有可能用来定量判断合金的剥蚀程度。

致谢

作者衷心感谢金属腐蚀与防护国家重点实验室基金资助以及金属腐蚀与防护国家重点实验室严川伟副研究员、李瑛副研究员提供的无私帮助。

[REFERENCES]

- [1] 孙家宽, 罗守靖. 半固态下 LY12 的变形力学行为 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 493-498.
SUN Jiakuan, LUO Shoujing. Mechanical behavior of tension and compression deformation of 2024 Al alloy at semisolid state [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 493-498.
- [2] TIAN Wen-tong, LUO Shou-jing, ZHUANG Guang-an. Mechanical behavior of LC4 alloy in semisolid state at high volume fraction of solid [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(5): 721-724.
- [3] 谭澄宇, 郑子樵, 潘颖, 等. 剥落腐蚀对铝锂合金力学性能的影响 [A]. 郑子樵. 第二届全国铝锂合金研讨会论文集 [C]. 长沙: 中南工业大学出版社.

1993. 154 - 157.
- TAN Cheng-yu, ZHENG Zi-qiao, PAN Yin, et al. Effect of exfoliation corrosion on mechanical properties of Al-Li alloy [A]. ZHENG Zi-qiao. Proceedings of the 2nd national symposium on Al-Li alloys [C]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993. 154 - 157.
- [4] 李 荻, 左尚志, 郭宝兰. LY12 铝合金剥蚀行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 203 - 208.
- LI Di, ZUO Shang-zhi, GUO Bao-lan. Study on exfoliation corrosion of LY12 aluminium alloy [J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1995, 15(3): 203 - 208.
- [5] ASTM G34 - 79. Exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminium alloys (EXCO test) [S].
- [6] Kelly D J, Robinson M J. Influence of heat treatment and grain shape on exfoliation corrosion of Al-Li alloy 8090 [J]. Corrosion, 1993, 49(10): 787 - 795.
- [7] Habashi M, Bonte E, Galland J, et al. Quantitative measurements of the degree of exfoliation on aluminum alloys [J]. Corrosion Science, 1993, 35(4): 168 - 183.
- [8] 鲁效梅. 铝合金挤压型材剥层腐蚀的研究[J]. 西飞科技, 1995, (2): 12 - 16, 11.
- LU Xiao-mei. Study on exfoliation corrosion of extruded sectional aluminium alloys [J]. Xi'an Aircraft Science and Technology, 1995, (2): 12 - 16, 11.
- [9] 田荣璋, 王祝堂. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
- TIAN Rong-zhang, WANG Zhutang. Aluminium Alloys and Their Fabrication [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2000.
- [10] Kumai C, Kusiniskid T, Thomas G, et al. Influence of aging at 200 C on the corrosion resistance of Al-Li alloy and Al-Li-Cu alloys [J]. Corrosion, 1989, 45(4): 294 - 302.
- [11] Conde A, de Damborenea J. Electrochemical modelling of exfoliation corrosion behavior of 8090 alloy [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(8): 849 - 860.
- [12] Keddam M, Kuntz C, Takenouti H, et al. Exfoliation corrosion of aluminum alloys examined by electrode impedance [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(7): 87 - 97.

Exfoliation corrosion and electrochemical impedance behavior of LC4 alloy

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

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

2. State Key Laboratory for Metals Corrosion and Protection, Institute of Metals Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

[Abstract] The exfoliation corrosion and electrochemical impedance spectroscopy of over-aged LC4 alloy in EXCO solution were studied. During the corrosion process, pitting corrosion occurs at grain boundary first, then corrosion propagates along grain boundary parallel to the alloy surface, the corrosion product accumulates in the grain boundary and lifts the surface. $\eta(\text{MgZn}_2)$ phase is well distributed due to over-aging heat treatment and intergranular corrosion is deterred. As a result, the exfoliation degree is superficial and the exfoliation morphology displays as localized blisters. After exfoliation, the impedance spectroscopy is composed of two capacitive arcs, one results from original flat alloy surface, the other from the new interface contacted with the EXCO solution. It is supposed that exfoliation degree can be judged through the analysis of these two capacitive components.

[Key words] LC4 aluminum alloy; exfoliation corrosion; electrochemical impedance spectroscopy

(编辑 袁赛前)