

铝锂合金在 3.5%NaCl 中腐蚀行为的电化学研究^①

刘海平^② 严宇民^③ 袁冠森^④

(北京有色金属研究总院)

摘 要

测定了不同热处理态的同一种铝锂合金在3.5%NaCl中的循环极化曲线和24 h内腐蚀电位的变化曲线,观察了溶液pH值对腐蚀电位和循环极化曲线的影响。结合材料的微观结构分析了腐蚀电位变化过程和循环极化过程中的腐蚀特点。结果表明:热处理导致的微观结构变化对腐蚀电位变化及循环极化都有显著影响;合金中起强化作用的沉淀相的优先溶解使合金的局部腐蚀敏感性增大;延长人工时效时间使晶界产生析出相及晶内 T_1 相增多,从而使局部腐蚀敏感性增大;强酸强碱溶液中合金的溶解度增大,耐蚀性降低。

关键词: 铝锂合金, 热处理, 腐蚀, 极化, 钝化, 点蚀

在空间工业中有广泛应用前景的铝锂合金腐蚀问题已得到较大的重视。研究表明,由合金的化学成份和热处理状态决定的组织结构,对腐蚀性能有一定的影响^[1-3],一般认为,过时效导致二元合金晶界敏感性增大和耐蚀性变差^[4];人工时效使多元合金析出 δ 相和 T_1 相导致点蚀和应力腐蚀的敏感性增大^[5-7];但也有不同的观点^[1,8]。另外,腐蚀介质对合金的耐蚀性也有影响^[9]。Craig^[10]发现8090合金在偏碱性条件下的维钝电流增大;Ohsaki^[11]和Moran^[2]发现这种合金和一种AlCuLiMg合金在含Cl⁻介质中的点蚀敏感性较大,且循环极化曲线包含多段,表明其电化学过程较复杂。总之,对沉淀相对腐蚀过程的影响,以及对电极表面的电化学过程的研究仍需深入。

本文主要观察热处理状态和溶液酸碱性对一种铝锂合金的腐蚀电位和循环极化曲线的影响,并将微观结构与电化学测试结果结合起来分析合金的腐蚀行为。

1 实验方法

1.1 样品制备和微观结构观察

将直径为17 mm的PM-RSP Al 4.5 Cu 1.77 Li 0.52 Mg 0.20 Zr合金棒轧制成1.0~1.3 mm厚的板后,一部分备用,其余的在803 K固溶处理1 h后用冰水淬火。淬火样品中一部分自然时效,其余分三组分别在445 K人工时效到4 h欠时效、50 h峰时效和80 h过时效状态。再将以上板材切割成1 cm²的方块,用水砂纸磨到800目后,用于电化学测试;用243 K的硝酸和甲醇混合液(2:1 V/V)在10~12 V电压下双喷制取薄膜样品后,用JCEM-2000FX透射电镜观察合金的微观结构。

①于1991年8月25日收到

②现为北京科技大学博士研究生; ③助工; ④教授级高工

1.2 电化学测试

以铂电极作辅助电极、饱和甘汞电极作参比电极, 采用 M273 恒定电位仪和 M351 系统, 在 $293 \pm 2\text{K}$ 的 3.5wt.-%NaCl 中进行电化学测试。用 HCl 和 NaCl 溶液调整 pH 值。腐蚀电位随时间变化的实验不去气, 其余实验则在开始实验前 30 min 通入高纯 N_2 直至实验结束。极化阻力测试范围为 $E_{\text{corr}} \pm 20\text{mV}$, 扫描速度为 0.1mV/s 。循环极化实验由腐蚀电位下 300–600 mV 开始, 向阳极极化方向以 0.166mV/s 的速度扫描, 当阳极电流密度达到约 20mA/cm^2 时回扫。用 JSM-35C 扫描电镜观察样品的腐蚀形态。

2 结果和讨论

2.1 热处理对合金强度和微观结构的影响

图 1 为按表 1 制度热处理的合金透射电镜照片。它表明: 热轧和自然时效样品中无明显的沉淀相; 欠时效使合金基体中析出较多球状的 δ 相, 但晶界未出现无沉淀带; 延长时效时间到峰时效后, 基体中 δ 相减少而针状的 T_1 相明显增多, 且晶界出现了无沉淀带和富铜相; 过时效与峰时效的效果相似, 只是更明显。表 1 表明人工时效可使合金强度明显增加。结合图 1 的结果可知, 峰时效和过时效条件下的合金强度较欠时效条件下的高, 是由于前两者的 T_1 相比比例较高而后者的 δ 相比比例较高所致; 由此不难推断, T_1 相较 δ 相的强化效果好。过时效处理虽然能使 T_1 相的比例有所增加, 但由于晶界析出较粗大的稳定相和 T_1 相的长大, 有可能破坏其共格界面, 而减弱了下相的强化效果, 所以合金强度略有下降。

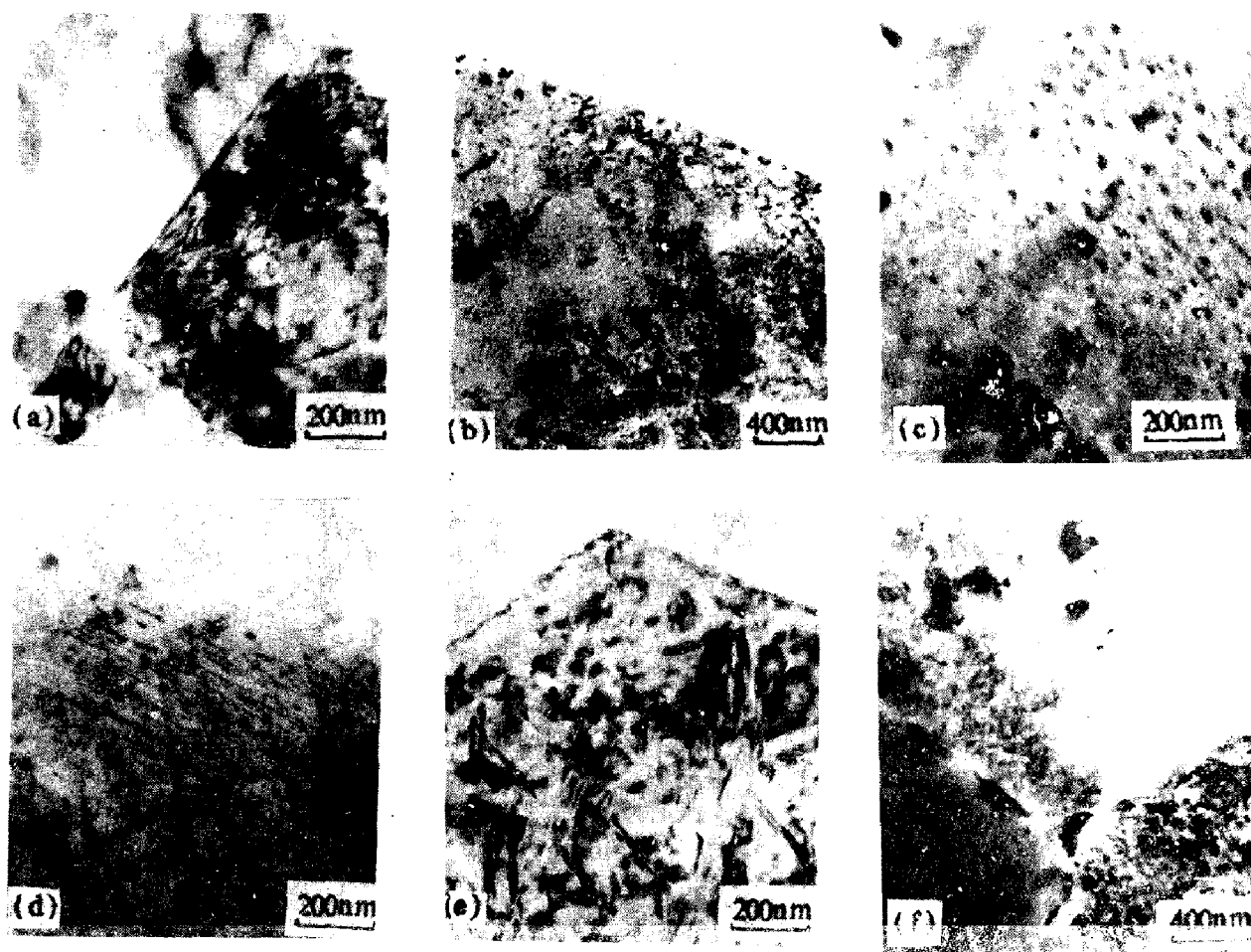


图 1 对应表 1 各态合金的透射电镜照片

a——热轧和自然时效; b, c——欠时效; d—f——峰时效和过时效

表 1 不同热处理态的合金的显微硬度和在 3.5%(pH5.4)NaCl 中的腐蚀参数

热 处 理	热 轧				
	固溶处理 (803K, 1h)				
	人工时效 (443 K)				
			欠时效(4 h)	峰时效(50 h)	过时效(80 h)
显微硬度 HV	88	146	161	185	173
腐蚀电位, VvsSCE	-0.72	-0.623	-0.667	-0.731	-0.735
极化电阻, Ω	183	280	939	227	234

2.2 热处理和 pH 值对腐蚀电位的影响

表 1 表明热轧样品经固溶处理后腐蚀电位正向飘移了约 100 mV，这可能是过饱和的铜溶入了铝晶格的结果。热轧样品无沉淀相，但腐蚀电位较低，可能与热加工导致的高位错密度使合金耐蚀性下降有关。人工时效后合金的腐蚀电位又向负方向飘移是由相对基体为阳极相^[12,13]的 δ' 相和 T₁ 相的析出引起的。和峰时效样品相较，虽然过时效样品晶界上的析出物较多、无沉淀带较宽，但它们的腐蚀电位差别很小。这表明合金的腐蚀电位主要由基体行为决定，而晶界的影响较弱。由于较 T₁ 的自然腐蚀电位低^[12, 13]，因而以 δ' 为主的欠时效样品，应较以 T₁ 为主的峰时效和过时效样品的腐蚀电位低。表 1 中实际情况的相反结果可由它们阻力的差异来解释。按照 Evans 极化图可判知^[14]，具有较高极化阻力的欠时效样品对应较高腐蚀电位是可能的。

图 2 为峰时效样品的腐蚀电位随 pH 值的变化曲线。它表明从强酸到弱碱范围内的腐蚀电位均较稳定，但在强碱条件下随 pH 值线性下降。虽然铝的氧化物在低 pH 和高 pH 溶液

中都可溶^[15]，但图 2 表明此合金上的膜在酸性环境中较稳定；由于 OH⁻对钝的钝化膜侵蚀性最大^[16]，所以碱性条件下腐蚀电位下降。浸泡后碱性溶液中的样品表面生成了一层疏松的黑膜，而酸性溶液中的样品表面则较清洁，这与腐蚀电位变化对应良好。

3 腐蚀电位在 24 h 内的变化

图 3 为不同热处理态的合金在 pH5.4 溶液中 24 h 内腐蚀电位的变化曲线。由图可见峰时效和过时效样品的腐蚀电位基本不变；其余样品在总体中呈下降趋势，只是在一个范围内波动，其低限趋于较腐蚀电位低的稳定值，上限先下降后又有回升，其中热轧和欠时效样品的上限回到腐蚀电位附近，自然时效的却处于较低值。很明显，电位下降速度和幅度都与热处理制度有关(如图 3 所示)。Rinker^[6]发现 2020 合金的欠时效态与图 3 中自然时效态腐蚀电位的变化相似，这可能是由两种合金成分及组织结构的不同引起的，需进一步研究。

浸泡后各样品的腐蚀形态存在差异。热轧样品上均匀分布着密集的小点蚀坑，自然时效、峰时效和过时效样品上生成了一层腐蚀产物膜且有少量点蚀坑，欠时效样品则有一些无膜区。腐蚀形态的差异能很好地解释图 3 中各曲线为什么相当不同。峰时效和过时效样品由于沿晶的腐蚀敏感性大^[17,18]和晶界的优先溶解使占大部分面积的晶粒得到保护，因此少量点蚀坑和晶界的溶解与钝化不会显著影响由整个表面行为决定的腐蚀电位，晶粒的基本稳定决定了腐蚀电位基本不变。由于其它状态的合金晶界无明显析出相和沉淀带，所以它们的晶

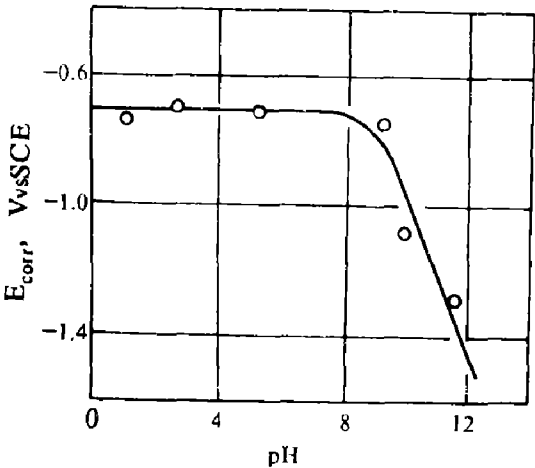


图 2 峰时效合金的腐蚀电位与溶液 pH 值的关系

界优先溶解趋势很小, 腐蚀电位主要由晶粒内的腐蚀行为决定。一般认为, 腐蚀电位下降代表活化, 上升代表活化区发生钝化。因此热轧、自然时效和欠时效样品在浸泡过程中发生了局部活化溶解和再钝化, 即与实验事实吻合。随着浸泡时间的延长, 溶解的 Li 与 H_2O 的反应使电极表面 pH 值上升^[18,19], 促进了再钝化过程而使腐蚀电位上限上升; 同时局部活性溶解区面积的增加会加大这些区域对腐蚀电位的影响, 使腐蚀电位下限趋于活性溶解反应的稳定电位。所以实验后期腐蚀电位波动范围增大。自然时效态的腐蚀不易回复, 表明这时合金的活性溶解倾向大、且不易钝化。电位的下降可能是由 GP 区的溶解引起的。由于 GP 区很小且分布均匀, 因此合金应呈现均匀腐蚀, 这与自然时效样品只有少量点蚀坑的事实基本符合。欠时效样品中阳极性的 δ' 相优先溶解后剩下相对耐蚀的基体, 有助于再钝化和腐蚀电位的回升; 但由于有一些无膜的活性溶解区域, 因此腐蚀电位较早出现显著下降。无膜区经长期浸泡变化也不明显, 它出现的原因尚不清楚。热轧样品由于极化阻力低, 在浸泡初期表面生成了一些腐蚀产物膜, 即发生均匀腐蚀, 故这个阶段的腐蚀电位不变。由于膜保护性差, 浸泡时间延长使界面溶解发生的变化可诱发膜下发生均匀分布的点蚀(如实验所见), 因此浸泡后期腐蚀电位波动。热轧和欠时效样品的腐蚀电位上限在浸泡后期与原腐蚀电位接近, 表明破裂电位与腐蚀电位相差不大, 即合金点蚀敏感性较大。

与在海水中对其它合金的暴露实验类似, 以上短期浸泡的腐蚀形态与长期浸泡的腐蚀形态不完全吻合^[18, 20]。长期浸泡时热轧态也呈均匀腐蚀, 欠时效样品失重少。这可能与长期浸泡后, 在表面形成的腐蚀产物膜的致密性以及膜下合金对渗入溶液的腐蚀敏感性差异有关。

4 热处理对循环极化曲线的影响

图 4 为各热处理态的样品在 $\text{pH}5.34$ 的 $3.5\%\text{NaCl}$ 中的循环极化曲线。阴极极化区中电流不变段代表氧扩散控制的阴极过程, 热轧样品在 -1.05V 以下的电流增大是由于有析氢反应所致。阴极极化区整个电位处于阴极极化态, 但合金中一些腐蚀电位较低的沉淀相仍可处于阴极态而发生溶解。由于它们引起的电流较氧的扩散电流小得多, 因此阴极极化电流只发生很小的波动。

当极化进入阳极区后, 只需不足 10mV 的极化就使阳极电流跃至较高值。各热处理态样品都无钝化迹象, 即这种合金在中性 NaCl 溶液中不能通过阳极化实现钝态。曲线还表明

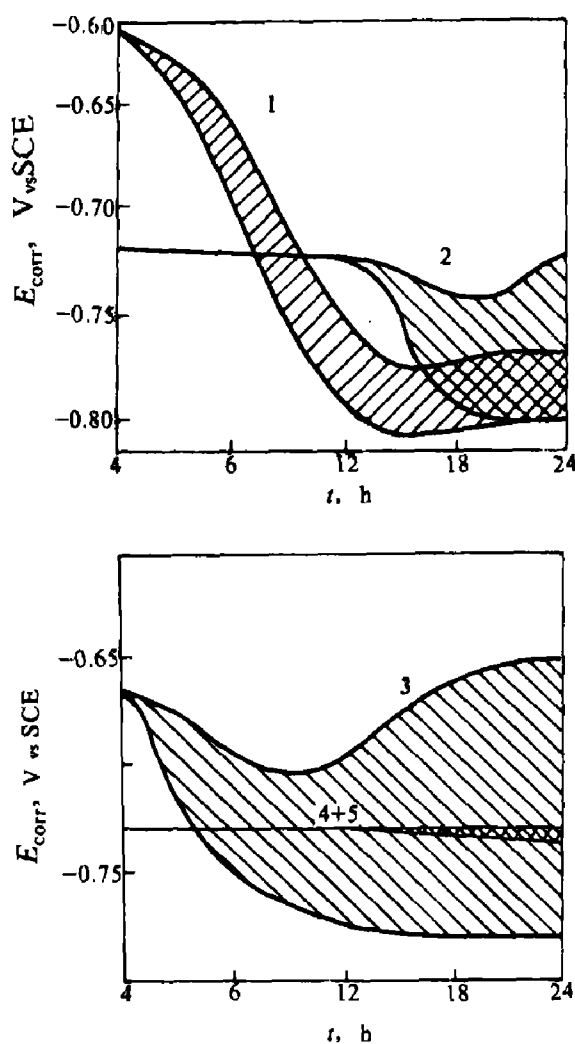


图 3 不同热处理态合金腐蚀电位在 3.3% ($\text{pH}5.4$)

NaCl 中随浸泡时间 t 的变化

1—自然时效; 2—热轧; 3—欠时效;

4—过时效; 5—峰时效

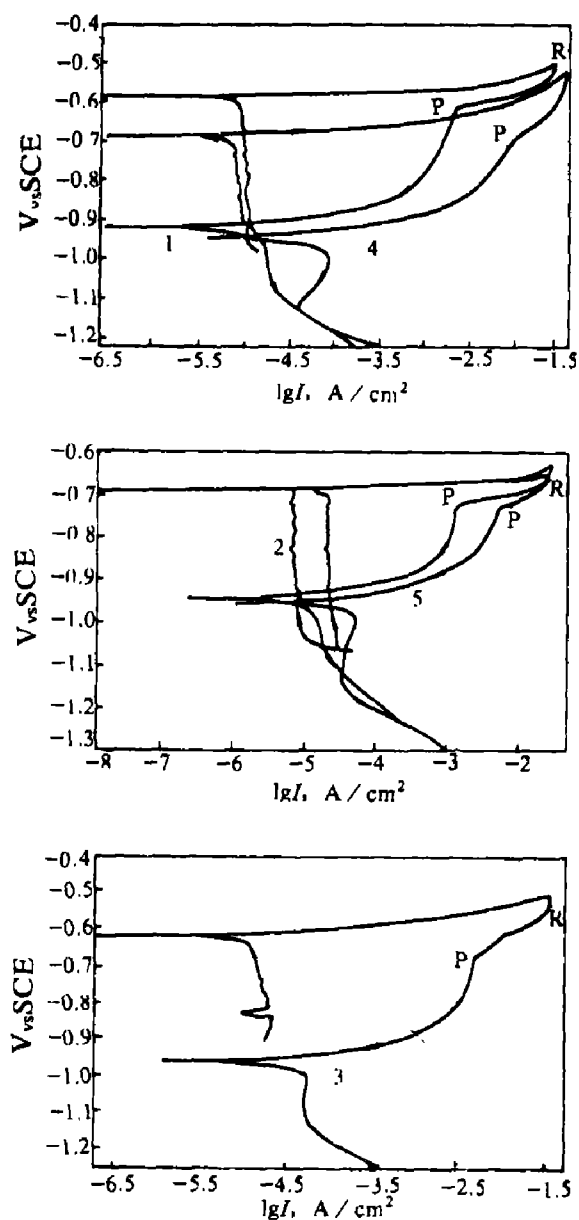


图4 不同热处理态合金在 3.5%(pH5.4)

NaCl 中循环极化曲线

1—自然时效; 2—热轧; 3—欠时效;
4—过时效; 5—峰时效

合金的破裂电位等于或小于自然腐蚀电位, 即合金的点蚀敏感性很大。图5表示用SEM拍摄的极化到P点时样品表面的蚀坑形貌, 由此可知在极化条件下合金倾向沿特定晶面溶解。

回扫后电流随着电位的降低而减小。在电位降到-0.900 V左右达到一个新的腐蚀电位前, 各样品一直处于阳极极化态, 新的阳极极化区分成两段。可认为回扫前的阳极极化区点

蚀和均匀活性溶解同时发生。回扫后点蚀坑首先被保护, 代表新的阳极极化区的PR段, 到P点时点蚀坑停止发展; 电位由P点继续下降使活性溶解的表面逐渐得到保护, 电流逐渐减小。到新的腐蚀电位时整个表面达到保护。可以把P点的电位视为点蚀的保护电位。由于阳极极化时合金中的阳极相优先溶解会导致表面的化学成分向纯铝转变, 故新的腐蚀电位与纯铝的腐蚀电位接近^[21]。

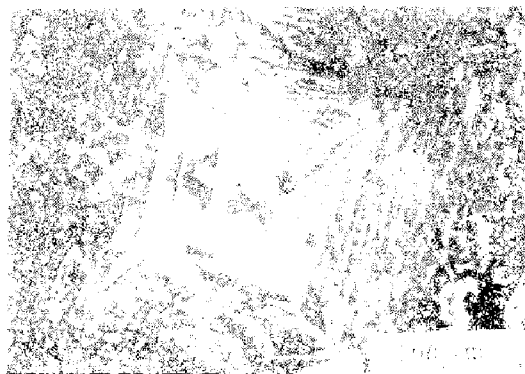


图5 欠时效合金在 3.5%NaCl (pH5.4) 中
阳极化后表面的点蚀坑形貌

比较可知, P点以上的回扫滞后环形状与热处理态有关。热轧和自然时效态的RP段与原阳极极化曲线较接近, 表明它们的点蚀较易钝化; 人工时效的两段曲线相距较远, 点蚀难钝化。这可解释热轧和自然时效态在浸泡实验中均匀腐蚀倾向大和早期点蚀易转变成均匀腐蚀, 以及峰时效和过时效样品上的点蚀坑可持续发展的现象。如前所述, 短期内热轧样品易出现大量均匀分布的点蚀坑, 峰时效和过时效样品上的点蚀坑则较少。对比它们滞后环中的RP段可以认为, 前者点蚀多使RP较长, 后者点蚀少使RP较短, 即RP的长短可表示点蚀数量。总之, 滞后环RP段的形状可用于预测点蚀敏感性。但不能由此看出峰时效和过时效合金实际具有的沿晶腐蚀敏感性^[18]。这是由于晶界溶解引起的电流很低, 且沿晶剥落腐蚀不可能在短期内发生的缘故。浸泡实验已表明欠时效合金在早期对点蚀敏感; 后期则有较好的耐蚀性, 只是一些无膜区仍存在。其

滞后环 RP 段由两部分组成, P 点与 R 点电位差较大, 表明其对点蚀敏感但点蚀的再钝化过程复杂。这可能与其腐蚀行为的变化有关, 有待进一步研究。

回扫到阴极极化区后, 人工时效的样品又显示出特殊性, 即出现了腐蚀产物的还原峰, 且人工时效时间延长使还原峰增大。还原峰在吸氧反应控制的阴极过程中出现, 反映了电极表面腐蚀产物的金属离子与过剩电子发生了还原反应。由于热轧和自然时效态无还原峰, 故认为沉淀相在阳极极化时被腐蚀后又在阴极极化时还原使还原峰出现; 另外, 由于并不明显含有 T_1 相的欠时效态的还原峰很小, 可以认为还原峰主要是由 T_1 相分解导致含铜腐蚀产物还原引起的。

5 溶液 pH 值对循环极化曲线的影响

图 6 为峰时效样品在不同 pH 值的 NaCl 溶液中的循环极化曲线。由图可见 pH 值对极化曲线有明显的影响。

在 pH1.2 的强酸性溶液中, 回扫前后的阴极极化电流都较大, 表明阴极过程由析氧反应控制。阳极极化曲线的形状则表明样品发生了均匀腐蚀, 即在强酸性溶液中沉淀相和基体一起高速溶解, 这种溶解使表面下的合金不断露出, 因此表面成分不能转向纯铝, 使回扫后的腐蚀电位较纯铝的高。在 pH3.0 的弱酸性溶液中, 回扫前阴极区电流波动可能是由于吸氧反应与析氢反应竞争的结果。滞后环上部形状表明点蚀易于再钝化但数量有所增加。还原峰消失表明此溶液较 pH 5.4 的溶液对腐蚀产物的溶解能力强。

在弱碱性溶液中, 回扫前阴极极化区合金中阳极相的溶解增大了, 因此阴极电流减小并发生较大幅度的波动。在 pH9.5 的溶液中, 腐蚀电位由初始值 -1.015 V 飘移到图示的 -0.700 V, 对照图 2 判知这可能是由于析氢反应使界面 pH 值向减小方向飘移的结果。还原

峰的减小则表明腐蚀产物在碱性溶液中的溶解性较大。

pH11.6 的强碱溶液中极化曲线的阳极极化区有钝化趋势, 但未出现钝化峰且维钝电流较高, 即钝化膜保护性差。回扫阳极极化区分成两段, 表明在碱性条件下点蚀和均匀溶解也同时发生。比较可知, 此曲线的破裂电位与酸性、中性和弱碱性条件下的自然腐蚀电位接近; 峰时效样品的破裂电位和保护电位在所有 pH 值的溶解中都基本一致, 表明这些特征电

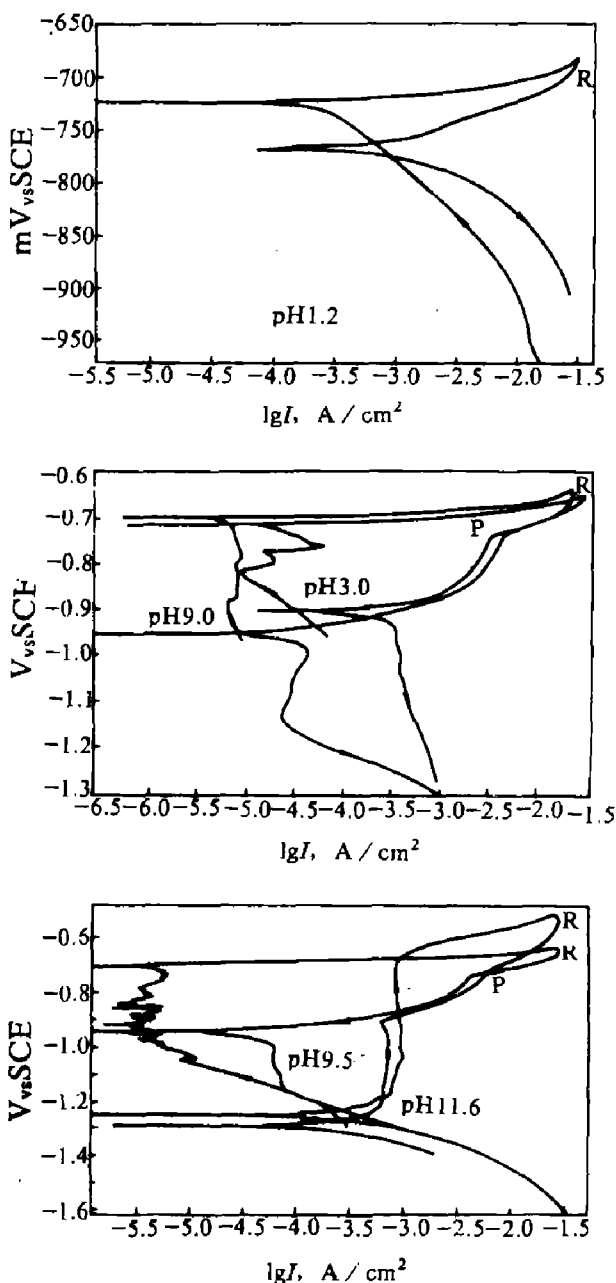


图 6 pH 值对峰时效合金循环极化曲线的影响

位与 pH 无关。当电位降到纯铝的腐蚀电位时, 整个样品表面覆盖了一层钝化膜, 但电流未减小到零, 表明合金在膜下仍发生较明显的溶解。这又一次说明铝在碱性环境中易遭受腐蚀。回扫前后维钝电流相近表明膜的成分和结构未变化。回扫前后较大的阴极电流表明, 只要电位足够低, 碱性环境中仍可发生析氢反应。

6 结论

1 人工时效使合金中出现沉淀相, 欠时效以 δ' 相为主, 峰时效和过时效使 δ' 相减少但 T_1 相增多, 且晶界上的析出相增多、无沉淀带变宽。 T_1 相较 δ' 相的强化效果好;

2 沿晶腐蚀使峰时效和过时效样品的腐蚀电位随浸泡时间的变化不明显。点蚀及其它活性溶解区的活化和再钝化使热轧、自然时效和欠时效态合金的腐蚀电位随浸泡时间上下波动;

3 热处理影响合金的点蚀敏感性。合金在所有状态下对点蚀敏感, 延长人工时效时间使点蚀坑数量减少但难以被保护;

4 pH 值对合金的腐蚀行为有影响。强酸性溶液中合金均匀溶解, 但其腐蚀电位与中性中的一致。弱酸到弱碱范围内腐蚀电位仍不改变, 但阳极极化时点蚀坑与均匀活性溶解共同发展。强碱溶液对合金腐蚀性增大, 使腐蚀电位下降, 阳极极化可产生保护性差的钝化膜;

5 已发生点蚀的合金电位减少时, 点蚀先于均匀活性溶解的表面受到保护。就一定热处理态的合金而言破裂电位和点蚀电位与 pH 值无关。

参 考 文 献

- 1 Niskanen P, Sanders Jr T H, Rinker J G, Marek M. *Corro. Sci.*, 1982, 22: 283
- 2 Moran J P, Starke Jr E A, Stoner G E, Cahen Jr G L. *Corro.*, 1987, 43: 374
- 3 Kumai C, Kusinski J, Thomas G, Devine T M. *Corro.* 1989, 45: 294
- 4 Christodoulou L, Struble L, Pickers J R. In: Starkce Jr. E A *et al* (eds) *Aluminium Lithium Alloys. II*. AIME, Warrendale, PA, 1984, 561
- 5 Ohsaki S, Takahashi T. *Jpn. Inst. light Met.*, 1989, 39: 431
- 6 Rinker J G, Marek M, Sanders, Jr T. H. In Starkce Jr. E A *et al* (eds), *Aluminium Lithium Alloys. II*. AIME, Warrendale, PA, 1984, 597
- 7 De long H F, Martens. Delft J H M. *Aluminium*, 1985, 61: 416
- 8 Balasubramanian R, Duquette D J. *Aluminium Lithium Alloys. V, Vol.3*, Birmingham: Materials and Component Engineering Pub. Ltd., 1989, 1271
- 9 Ricken R E, Duquette D J. In: Starkce Jr E A *et al* (eds), *Aluminium Lithium Alloys. II*. AIME. Warrendale, PA, 1984, 581
- 10 Craig J G, Newmen R C, Jarrett M R, Holroyd N J H. In: Champier G *et al* (eds), *Aluminium Lithium Alloy. IV*. France J. Phys: 1987, 48, C3-825
- 11 Ohsaka S, Sato T, Takahashi T. *Jpn. Inst. Light Met.*, 1988, 38: 264
- 12 Sater J. M, Sanders Jr T H. In: Sanders Jr T H *et al* (eds), *Aluminium Lithium Alloys. V, Vol.3*. Birmingham: Matreials and Component Engineering Pub. Ltd., 1989: 1217
- 13 Buchheit R G, Stoner G E. In: sanders Jr T H *et al* (eds), *aluminium Lithium Alloys. V. Vol.3*, Birmingham: Materials and component Engineering Pub.Ltd., 1989, 1347
- 14 Fontana M G, Greene N D. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill Inc., 1978
- 15 Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibrium Diagrams in Aqueous Solutions*, NACE. Houston Texas: 1974
- 16 Foley R T, Trazaskoma P P. *Corro.*, 1977, 33: 435
- 17 Reboul M, Meyer D. In: Champier G *et al* (eds) *Aluminium Lithium Alloys. IV*. France J, phys., 1987, 48: C3-881
- 18 Holroyd N J H, Gray A, Scamans G M, Hermann R.

- In: Baker C *et al* (eds) Aluminium Lithium Alloys. III. The Institute of Metals, London: 1986, 310
- 19 Srivatsan T S, Bobeck G E, Sudarshan T S, Molian P A. In: Sanders Jr T H *et al* (eds) , Aluminium Lithium Alloys. V, Vol.3, Birmingham: Materials and Component Engineering Pub. Ltd. , 1989, 1237
- 20 Schumacher M. Seawater Corrosion Handbook. New Jersey: Noyes Data Corp. , 1979
- 21 Groover R E, Lennox. Jr. T J, Peterson M H. Mater. Prot. , November, 1964: 25
- 22 Drogowska M, Brossard L, Menard H. Corro. , 1987, 43: 549

(上接 P19)

能处理更细级别和宽级别的物料。此外, 其独特的振动作用, 使得跳汰曲线呈锯齿状, 较好地适应了物料颗粒的沉降运动特性, 可减少层间夹杂和提高分选效率。

参考文献

- 1 李瀚荪. 电路分析 (中). 北京: 高等教育出版社, 1983, 408
- 2 彭会清. 有色金属 (选矿部分), 1985, (5): 21
- 3 王常任. 磁电选矿. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 68
- 4 王常任. 磁选设备的工艺设计基础. 南方冶金学院. 1985, 53
- 5 Fujita T *et al*. IN: Forth International conference on magnetic fluids Abstracts, 1986, 42—43