

LC4铝合金剥蚀敏感性的研究

北京航空学院 于维平 蒋金勋

铝合金型材是飞机最重要的结构材料。早在五十年代人们就发现铝合金型材在大气条件下,特别是在海洋气氛中很容易产生剥蚀,我国航空工业中也曾发生过铝合金的剥蚀问题。剥蚀造成铝合金构件机械性能大幅度下降,剥蚀发生的地方往往是优先产生疲劳开裂的位置,在剥蚀的情况下,材料寿命降低40%还多。现在许多研究者认为,剥蚀是飞机和空间飞行器上使用高强度铝合金的主要腐蚀问题之一。

本文从腐蚀条件、组织状态及电化学行为等方面研究了LC4铝合金型材的剥蚀敏感性。

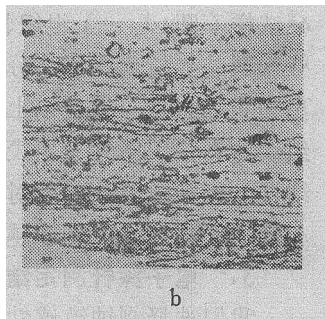
实验方法

实验原材料是我国东北轻合金加工厂生产的LC4铝合金型材:XC213-12。试样取自对剥蚀敏感的长扁平晶粒区,如图1所示。

试样在470℃固溶处理20分钟,冷水淬火,转移时间少于5秒,时效制度如表1。试样前处理规范:试样表面磨光至M360水砂纸—水洗—在 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 的10%NaOH水溶液中浸泡1分钟—热水洗—冷水洗—30% HNO_3 溶液中出光—冷水洗—蒸馏水洗—吹干备用。



a



b

图1 试样取材部位(a)及其金相组织(b)

表1

试样号	时效制度
1	120°C 保温12小时
2	120°C 保温24小时
3	120°C 保温36小时
4	107°C保温3小时+177°C保温3小时
5	107°C保温7小时+177°C保温7小时
6	107°C保温10小时+177°C保温10小时

采用浸泡和盐雾加速试验来鉴别不同热处理状态下的剥蚀敏感性,试样尺寸均为 $80 \times 30 \times 4$ 毫米,浸泡条件如表2所示。盐雾试验腐蚀介质为3.5%NaCl水溶液,用醋酸调pH值至3,盐雾箱内温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$,相对湿度在90%以上。采用间歇喷雾制,即15分钟喷雾,45分钟间歇,试验周期为一个月。

表2

溶液编号	化学成分	含量M克分子/升	浸泡时间,天	pH
A	NaCl	1	20	3.6*
	CH_3COONa	0.04		
	CH_3COOH	0.16		
	冰醋酸	9.26毫升/升		
B	NaCl	4	1	0.4
	KNO_3	0.5		
	HNO_3	0.1		

*浸泡到第10天调pH值到3.8。

用透射电镜观察金属膜,用电子探针测定合金元素在晶界的分布,研究微观组织与剥蚀敏感性的关系。

通过测定晶粒与晶界微区的电位及试样破裂电位来研究电化学参数与剥蚀敏感性的关

系。测试晶粒、晶界微区电位的方法是：试样经上述前处理后，显示出粗晶粒，用透明涤纶胶带将试样封住，选择合适的大晶粒，用针尖在晶界上面的胶带上扎数十个孔，孔径小于0.04毫米。扎孔时，在扎孔处滴上3.5% NaCl溶液，以保证扎孔后溶液与金属接触良好，即可测出晶界微区的电位。这种方法较前人的方法缩小了晶界暴露宽度^[1]。测破裂电位时，试样磨至M20金相砂纸，用丙酮除油，电解质为3.5% NaCl溶液，浸入前用氩气排氧至少30分钟，试样放入溶液20分钟后测出自腐蚀电位，然后以10毫伏/分的扫描速度测试极化曲线。

实验结果

1. 加速实验结果

图2和图3分别为在A溶液及B溶液中的浸泡结果，可以看出A溶液较B溶液更细致地区别了不同热处理制度下材料的剥蚀敏感性。浸泡后截面金相观察表明，剥蚀是沿晶进行的。

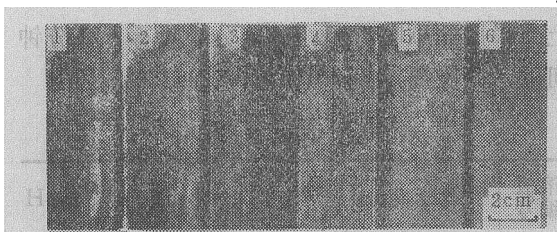


图2 A溶液浸泡试样外观形态

1*、2*—扁平晶粒区发生剥蚀；3*—剥蚀程度轻于1*、2*；4*—一条沟状剥蚀；5*、6*—一点蚀。

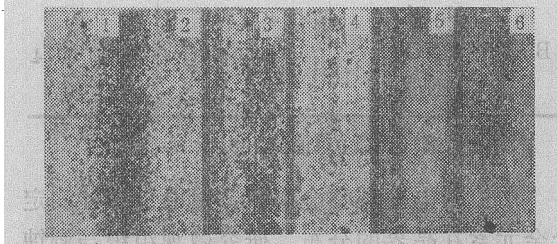


图3 B溶液浸泡试样外观形态

1*、2*、3*—剥蚀；4*—剥片大于1*、2*、3*；5*、6*—轻微剥蚀加一点蚀。

表3是浸泡后浸泡液中Zn、Mg的含量，可以看到剥蚀敏感性愈大，浸泡液中Zn、Mg的含量愈高。

表3

溶液	试样号	Zn, 毫克/升	Mg, 毫克/升
A	1	610	211
	2	570	164
	3	470	205
	4	350	86
	5	390	121
	6	350	134
B	1	180	41
	2	170	38
	3	170	38
	4	140	40
	5	140	29
	6	140	25

经盐雾试验后，1*、2*、3*试样均发生剥蚀；4*、5*、6*试样产生点蚀。

综合以上结果，抗剥蚀能力与热处理制度的关系为：

5*、6* > 4* > 3* > 2* > 1* (>表示优于)

2. 透射电镜观察金属膜的结果

由图4a、b、c可以看到在120℃进行时效时，时间由12小时延长到36小时，组织形态变化不大，晶界析出相紧密排列，呈连续分布。抗剥蚀性能很好的5*试样（图4f）晶界析出相尺寸较大，间隔一定的距离不连续地分布在无沉淀带中。6*试样（图4g）基体析出物较5*细，4*试样（图4d、e）组织状态分布不均匀，有些区域晶界析出物连续分布，有些区域晶界析出物断续分布。通过以上观察，可以看到微观组织与剥蚀敏感性主要表现在晶界析出相的连续性与剥蚀敏感性存在对应关系，即晶界析出相连续性越好，对剥蚀越敏感。

3. 电子探针测定结果

我们选择剥蚀敏感性很高的2*试样和抗剥蚀能力很高的5*试样进行电子探针测定。从图5

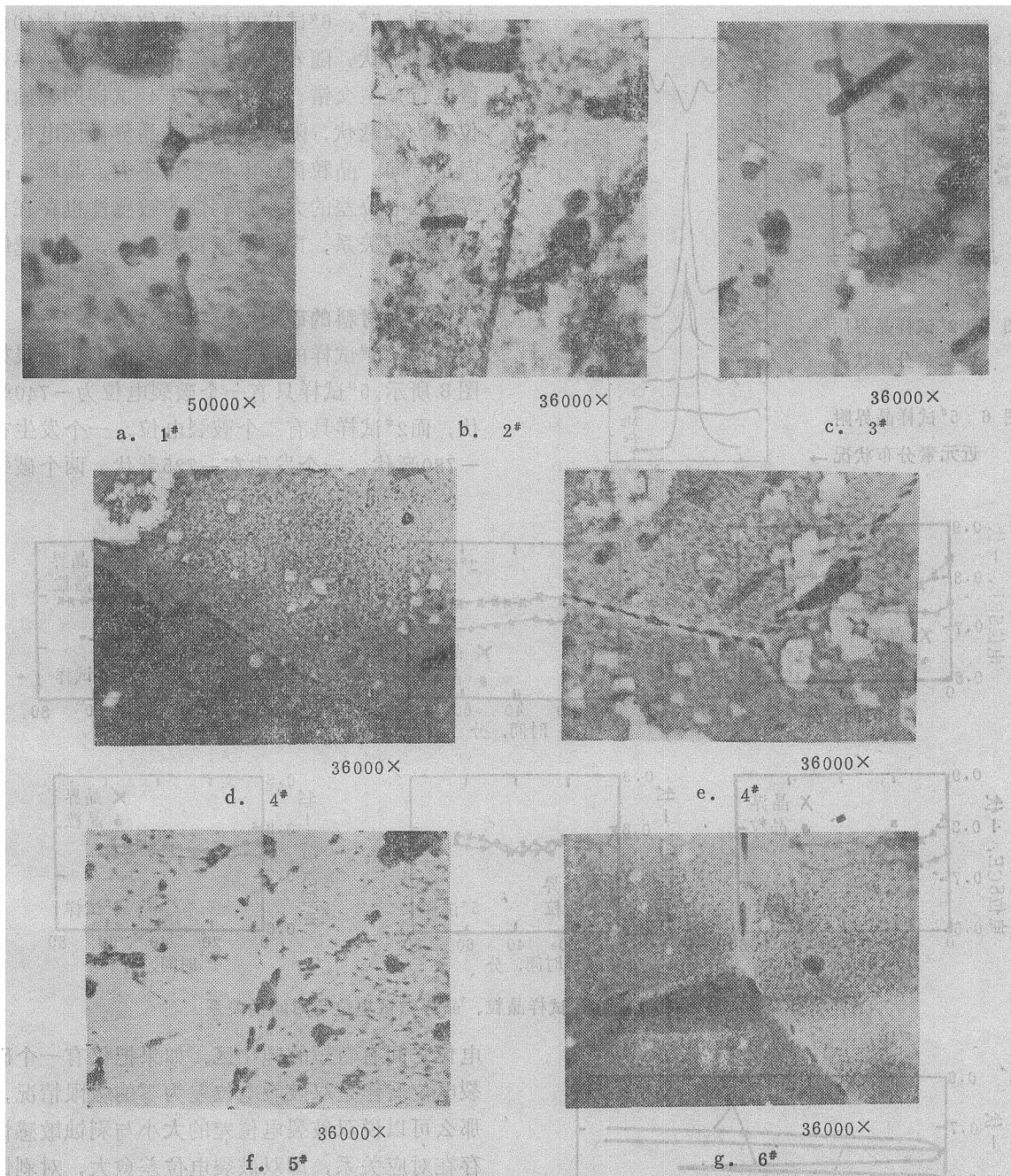


图 4 透射电镜观察金属薄膜的微观组织照片

可以看到2#试样晶界区域富Mg, 贫Mn、Fe, 而Cr、Zn、Cu在晶粒晶界分布较均匀。从图6可以看到5#试样晶界区域富Fe、Cu、Mn, 贫Zn, Mg、Cu在晶粒晶界分布较均匀。晶界富集元素所具有电位的正负大小与剥蚀敏感性有着良好的对应关系。

4. 晶粒、晶界微区电位

晶粒、晶界微区电位差的大小反映了晶间腐蚀的热力学可能性的大小。从图7可以看到1#试样的初始电位差为92毫伏, 2#试样的初始电位差为128毫伏, 3#试样的初始电位差为82毫伏, 随着时间的延长, 晶界微区电位均向正方

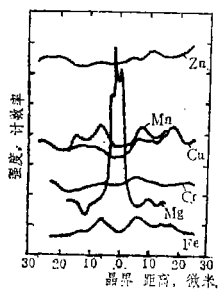


图 5 2#试样晶界附近元素分布状况

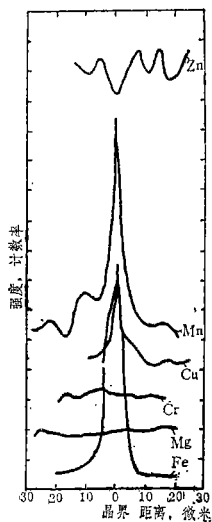


图 6 5#试样晶界附近元素分布状况 →

向移动。5#、6#试样的初始电位差分别为40毫伏和30毫伏，随着时间的延长，晶粒、晶界微区电位产生交错，差别不大。4#试样的初始电位差为64毫伏，随着时间延长晶界微区电位移向正方向，晶粒微区电位变化不大。晶粒、晶界微区电位差的大小与剥蚀的敏感性也存在良好的对应关系，即初始电位差越大，剥蚀越敏感。

5. 材料的破裂电位

2#、5#试样的动电位扫描阳极极化曲线如图8所示。5#试样只有一个破裂电位为-740毫伏，而2#试样具有二个破裂电位，一个发生在-780毫伏，一个发生在-725毫伏，两个破裂

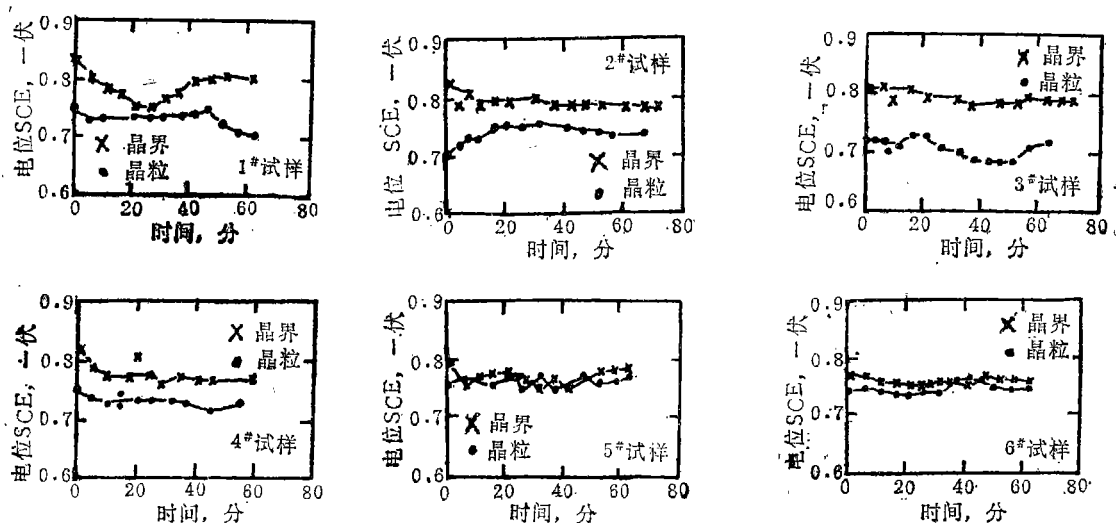


图 7 六种热处理制度的试样晶粒、晶界微区电位与时间的关系

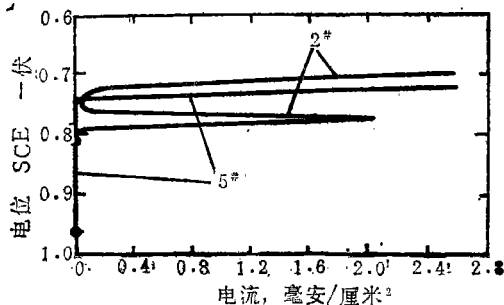


图 8 2#、5#试样在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线

电位之间有暂短的钝化区。如果把仅有一个破裂电位看作是双破裂电位差为零的极限情况，那么可以说双破裂电位差的大小与剥蚀敏感性存在对应关系，即双破裂电位差愈大，对剥蚀愈敏感。

讨 论

鉴于剥蚀往往是沿晶进行的，可以把剥蚀看作是晶间腐蚀的一种特殊形式，差别在于剥蚀必须具备独特条件，如扁平的晶粒结构等，

因此剥蚀敏感性机理与晶间腐蚀机理有一定的共同处。

目前关于晶间腐蚀的电化学过程有两种观点。早在四十年代初期Dix^[2]提出铝合金晶界存在阳极溶解的活性通道理论,认为晶间腐蚀取决于晶粒与晶界之间的电位差。从我们所做的晶粒、晶界微区电位及材料的微观组织、晶界附近元素的分布与剥蚀敏感性的对应情况来看,似乎都符合阳极溶解活性通道理论。但是阳极溶解理论的一个致命弱点是对于晶间腐蚀及剥蚀必须有特定的腐蚀介质,特别是Cl⁻的作用无法解释。研究的不断深入,产生了晶间腐蚀机理的第二种观点,这种观点由Galvele^[3]在七十年代初提出,他们在研究Al-Cu合金时发现不同的金属相有不同的破裂电位,决定晶间腐蚀的不是晶界与晶粒的电位差,而是晶界与晶粒之间的破裂电位差。Maitra等^[4]测出7075铝合金在T6处理的双破裂电位差值大于T73处理的,与晶界腐蚀敏感性有很好的对应关系。我们的实验结果说明,破裂电位差的大小不仅能反映晶间腐蚀的敏感性,而且也能反映剥蚀的敏感性。

这样我们的研究结果似乎对上述两种理论都是符合的,那么这两种理论有什么关系呢?

从腐蚀的进程来分析,腐蚀介质首先接触到合金的表面,然后才与内部金属发生反应,因此合金表面的性质对合金的腐蚀性能起关键作用。破裂电位的大小代表合金在给定溶液体系中钝化膜抵抗破裂的能力。2#试样具有双破裂电位(图8),表明2#试样晶粒与晶界的钝化膜具有不同的抵抗破裂的能力,而5#试样只有一个破裂电位(图8),表明5#试样晶粒与晶界的钝化膜具有相同的抵抗破裂的能力。2#、5#试样的双破裂电位差分别为55毫伏,0毫伏,而2#、5#试样晶粒、晶界微区初始电位差分别为128毫伏,40毫伏。这说明钝化膜的抗腐蚀能力优于材料本体。因此存在晶粒、晶界电位差的材料不一定存在双破裂电位差,反之有双破裂电位差必定存在晶粒、晶界电位差。由此

可以推断,只要采取适当措施,改变材料表面钝化膜的性质,就会大大缩小材料的双破裂电位差或使其趋于零,使剥蚀的敏感性显著下降甚至消除。这样不仅可以从改善组织来提高抗剥蚀能力,而且也可以从表面处理的途径来防止剥蚀。

结 论

1. LC4铝合金型材固溶处理后,120℃时效24小时对剥蚀敏感;107℃时效7小时然后177℃时效7小时具有很高的抗剥蚀能力。

2. 在所研究的各种热处理状态下,LC4铝合金型材晶界析出相的连续性,晶界富集元素电位的正负,晶粒与晶界微区间电位差的大小以及双破裂电位差的大小均与剥蚀的敏感性有着良好的对应关系。

3. 存在晶粒、晶界电位差的材料不一定存在双破裂电位差,反之有双破裂电位差必定存在晶粒、晶界电位差,双破裂电位差的大小更能反映剥蚀的敏感性。由此推断,只要采取适当措施改变材料表面钝化膜的性质,就会大大缩小材料的双破裂电位差或使其趋于零,使剥蚀的敏感性显著下降甚至消除。

参 考 文 献

- [1] 砂野丰治朗,日本金属学会志,42(1978), No.11, 1115.
- [2] Dix, E.H., Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 137(1940), 11.
- [3] Galvele, J.R. and DE. Micheli, S.M., Corrosion Science, 10(1970), No.11, 795-807.
- [4] Maitra, S. and English, G.C., Metallurgical Transactions, 12A(1981), No.3, 535.

