

稀土元素 Ce 和时效处理 对 Al - Li 合金剥蚀性能的影响

严卫东 费敬银 乔新理 秦熊浦 刘 林

(西北工业大学 西安 710072)

摘要 研究了稀土元素 Ce、时效处理以及 Al - Li 合金表面形成的贫化层对其剥蚀性能的影响。结果表明,2090 合金中加入微量 Ce 可明显提高其耐剥蚀性能,但过量则有害。因 Al - Li 合金的剥蚀抗力与时效过程中 T1 相析出有密切关系,所以在近峰值时效状态,合金的剥蚀敏感性较高,欠时效和过时效状态,合金的剥蚀敏感性较低。此外 Al - Li 合金表面贫化层能提高其抗剥蚀性能。

关键词 Al - Li 合金 剥蚀 时效处理 Ce

中图分类号 TG172.6 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0292-04

INFLUENCE OF CERIUM AND AGING PROCESS ON EXFOLIATION CORROSION OF ALUMINUM - LITHIUM ALLOYS

YAN Weidong, FEI Jingyin, QIAO Xinli, QIN Xiongpu, LIU Lin

(Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

ABSTRACT The influence of cerium element, aging process and depletion layer existing on the surface of Al - Li alloy on the exfoliation corrosion of 2090 Al - Li alloy has been investigated. The results show that the exfoliation corrosion resistance of the alloy can be improved by cerium addition in 2090 alloy, but too much addition of cerium is harmful; as the exfoliation corrosion resistance relates closely to the precipitation of T1 phase during aging process, the exfoliation corrosion susceptibility of alloy in the near peak aging condition is higher, and however that in conditions under aging and over aging is lower, the depletion layer existing on the surface of Al - Li alloy can improve the exfoliation corrosion resistance.

KEY WORDS Al - Li alloy, exfoliation corrosion, aging, cerium

Al - Li 合金的耐蚀性能是其应用的关键问题之一。何明等人^[1]的研究发现,加微量稀土的 Al - Li 合金在腐蚀介质中浸泡后,其拉伸性能的损失较常规 Al - Li 合金的小,这预示着稀土元素有改善 Al - Li 合金耐蚀性的作用。但是稀土元素对 Al - Li 合金耐蚀性影响的规律和机理尚待研究。本文研究了 Ce 的加入和时效处理对 2090 (Al - Li - Cu) 合金薄板剥蚀性能的影响。

1 试验方法

试验所用合金以高纯度 Al、Li 及由高纯 Al 配制的 Al - Cu、Al - Zr、Al - Ce 中间合金为原料,在真

空感应炉中熔铸,它们的化学成分见表 1。

铸锭经 480 - 9 h 和 150 - 15 h 均匀化处理、热锻开坯后在 480 热轧成 7 mm 厚板坯。经 480 - 1 h 保温退火、酸洗除去氧化皮后在 400 轧成 1.5 mm 厚的薄板。按薄板长横向截取试样。试样在 540 - 0.5 h 固溶后水淬,随后预拉伸 4%,再在经 165 分别 14 h、18 h、24 h 的时效处理,相应于欠时效状态、近峰值时效状态和过时效状态。

剥蚀试验是按 ASTM G34 - 90 规定的 EXCO 方法^[2]进行的,即将试样吊挂浸于温度为 25 ± 3 的 0.4M NaCl + 0.5M KNO₃ + 0.1M HNO₃ 溶液中,经一定时间(24 h、48 h 和 96 h)后观察试样表面状态,并与标准评级图对比,以确定其剥蚀程度级别。

收到初稿:2001-05-26;收到修改稿:2001-09-19

作者简介:严卫东,男,1966 年出生,博士生

Tel:029-8494080 E-mail:weidong-y@163.net

Table 1 Chemical composition of experimental alloys(mass %)

Alloy No.	Li	Cu	Zr	Ti	Fe	Si	Ce	Al
46	2.21	2.78	0.11	0.046	0.055	0.025	0	balance
47	2.21	3.00	0.10	0.034	<0.06	<0.03	0.11	balance
48	1.68	2.99	0.11	0.050	0.061	0.025	0.15	balance
49	2.29	2.90	0.06	0.031	<0.06	<0.03	0.23	balance
50	2.21	2.96	0.05	0.044	<0.06	<0.03	0.40	balance

Table 2 Exfoliation corrosion grade of alloys after in different conditions

Alloy No. (Ce %)	Aging condition								
	Under aging			Near peak aging			Over aging		
	Test period ,h			Test period ,h			Test period ,h		
	24	48	96	24	48	96	24	48	96
46(0)	P	E _A	E _D	E _A	E _B	E _D	P	E _A	E _D
47(0.11)	P	P	E _B	P	P	E _B	P	P	E _B
48(0.15)	P	P	E _B	P	E _A	E _C	P	P	E _B
49(0.23)	P	P	E _C	E _A	E _A	E _C	P	E _A	E _C
50(0.40)	P	E _A	E _C	E _A	E _B	E _D	P	E _A	E _D

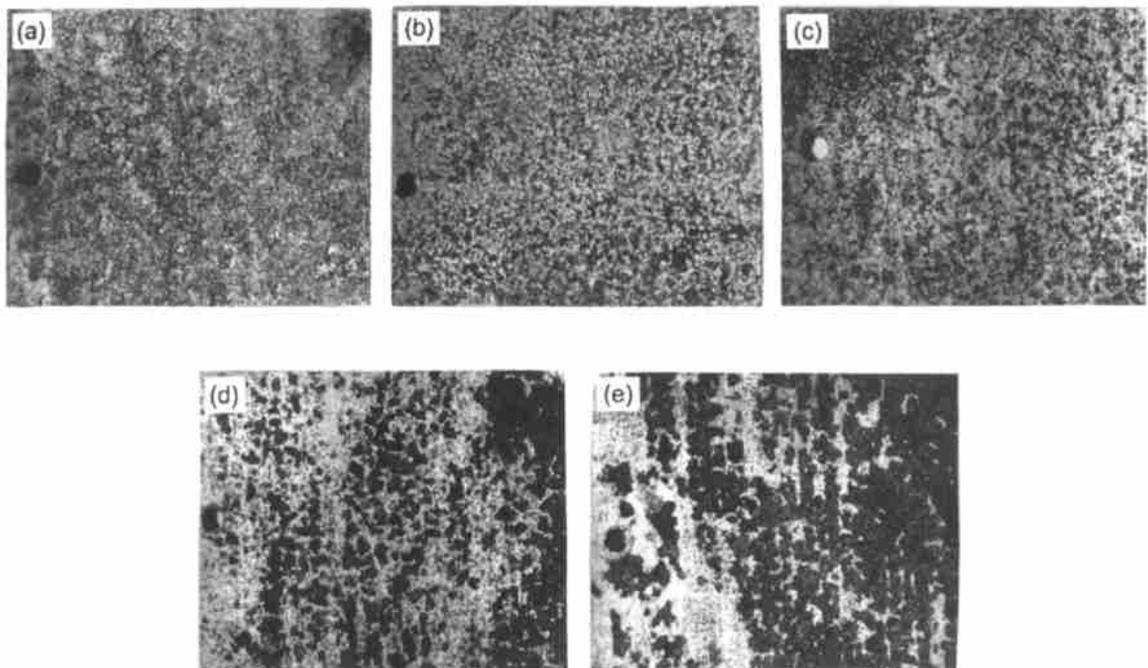


Fig. 1 Corrosion morphology of samples with different grades of exfoliation corrosion(2 ×)

a. P ,b. E_A ,c. E_B ,d. E_C ,e. E_D

2 结果和讨论

表 2 是合金在三时效状态下的剥蚀性能的测定结果,各种等级腐蚀的试样表面形态见图 1 其中 P 表示合金只发生点蚀, E_A、E_B、E_C、E_D 分别表示合金发生了初等剥蚀、中等剥蚀、严重剥蚀和非常严重剥

蚀。

2.1 时效处理对剥蚀性能的影响

由表 2 可知,按照 ASTM G34 - 90 标准所规定的试验周期(48 h 或 96 h)即可显示出时效状态对剥蚀敏感性的明显影响。近峰值时效状态试样的剥蚀敏感性较大,而欠时效和过时效状态试样的剥蚀

敏感性较小. 虽然含 Ce 量小于 0.23% 合金的欠时效状态和过时效状态试样剥蚀的评级相同, 但在浸蚀过程中观察到, 欠时效状态试样表面的腐蚀反应较为缓和, 因此其腐蚀倾向将更低些. 上述现象表明, 合金的剥蚀抗力与时效过程中合金相的析出有密切的关系.

Buchheit 等^[3]的研究表明时效时析出的 T1 相化学活性较高, 腐蚀时起阳极相作用. 近峰值时效状态, T1 相沿晶界析出量大于晶内(图 2a). 将促使剥蚀加速. 过时效状态, T1 相不仅在晶界而且在晶内均匀析出(图 2b), 晶粒本体与晶界的电极电位差变小, 晶间腐蚀反而受抑. 欠时效状态, 由于 T1 相未充分析出, 因而具有更为良好的腐蚀抗力.

2.2 Ce 含量对剥蚀性能的影响

由表 2 还可以看出, 适量(0.1% 左右) Ce 的加入能改善合金抗剥蚀的性能. 含 0.11% Ce 的合金, 即使对近峰值时效状态的试样, 在 EXCO 溶液中浸泡 48h, 仅只表现为点蚀. 但是 Ce 含量过高, 反而失去其对耐蚀性的有益作用, 宫素珍等^[4]研究钕族混

合稀土元素对 Al-Mg-Si 合金耐蚀性的影响也获得类似的结果. 光学金相及透射电镜的观察和测量发现, Ce 加入 Al-Li 合金中可以显著细化晶粒(图 3a, b), 并减小 T1 相的长度^[5]. 晶粒越细, 单位体积所含晶界越多, 沿晶析出的强化相尺寸变小, 而其间距却增大, 这将阻滞沿晶腐蚀的发展, 提高合金对剥蚀的抗力. Ce 含量过高, 则会出现晶粒不均匀长大现象(图 3c), 并且生成含稀土的块状组成物(图 4), 反而失去其有益的作用.

2.3 表面贫化层对剥蚀性能的影响

Al-Li 合金在热加工过程中, 常常在其表面产生一层 Li 和 Mg 的贫化层. 将未除去表面贫化层的试样在 EXCO 溶液中进行剥蚀试验. 试验结果表明, 在相同时效状态而不带表面贫化层的试样相比, 带有表面贫化层试样的剥蚀程度较轻(表 3). 这是因为表面贫化层相当于单相组织的 Al-Cu 合金, 所以具有较好的化学稳定性, 但是介质中的 Cl 离子能破坏合金表面的钝化膜, 发生点蚀, 不过点蚀速度较小, 所以在点蚀坑穿透贫化层之前, 贫化层的存

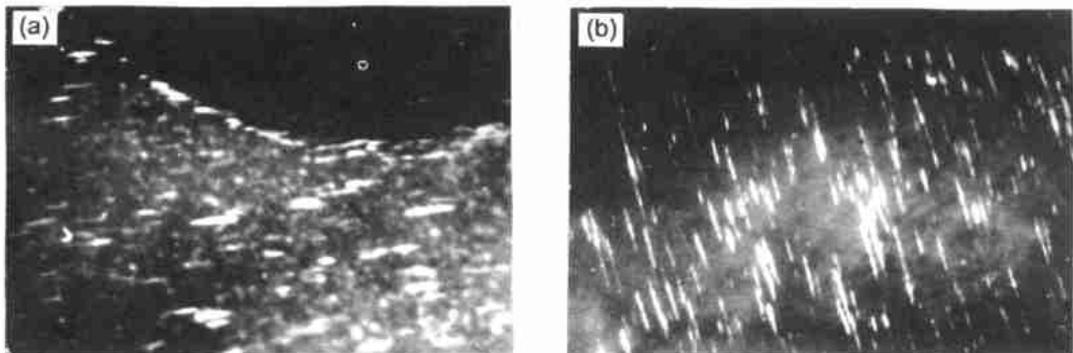


Fig. 2 Distribution of T1 phase after aging in different conditions(50,000 ×)

a. near peak aging condition b. over aging condition

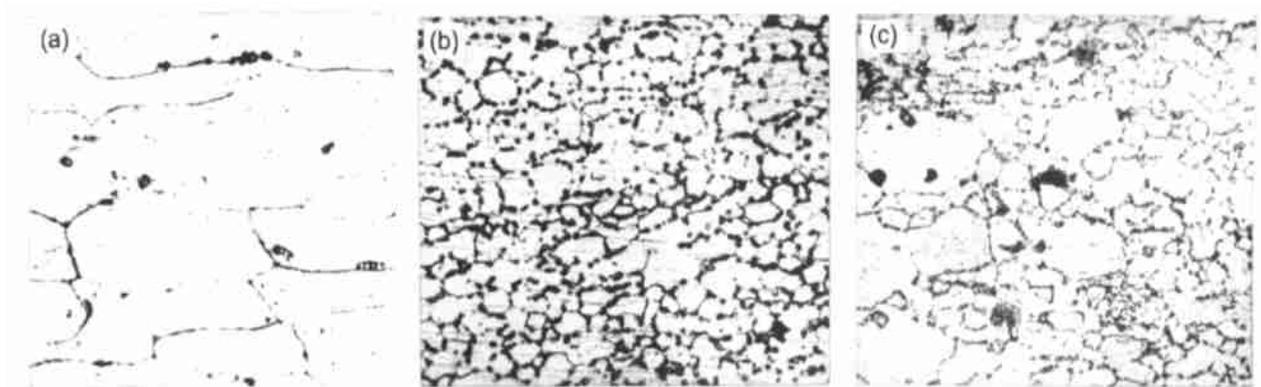


Fig. 3 Influence of cerium on grain size of alloys(400 ×)

a. 46 alloys (No Ce) b. 47 alloys (0.11% Ce) c. 49 alloys (0.23% Ce)



Fig. 4 Inclusion containing Ce in 50 alloys (0.4% Ce) (50,000 ×)

Table 3 Exfoliation corrosion grade of alloys in near peak aging condition

Alloy No.	Surface conditions of sample	Test period, h		
		24	48	96
46	Without surface depletion layer	E _A	E _B	E _D
	With surface depletion layer	P	P	E _B
47	Without surface depletion layer	P	P	E _B
	With surface depletion layer	P	P	E _A

在,使合金表现出较好的耐蚀性.但是带表面贫化层的试样在长时间(96 h)浸泡后将导致整个贫化层剥落,此时试样的失重较大,而腐蚀表面的形貌变化并不显著.若按 ASTM G34 - 90 的规定,根据腐蚀后

试样的表面形貌来评级是不够准确的,因此对未除去表面贫化层试样进行剥蚀程度评级时,应配合失重检查的结果,作综合评定.

3 结论

1 2090 合金中加入微量 Ce (<0.15%) 可以明显提高合金耐剥蚀性能,但过量则有害.

2 剥蚀抗力与时效过程中 T1 相的析出有密切的关系.近峰值时效状态合金的剥蚀敏感性较高,欠时效和过时效状态合金的剥蚀敏感性较低.

3 微量 Ce 对合金耐蚀性能的有益影响是因为其显著地细化了晶粒,降低了晶界上 T1 相的浓度并减少了片状 T1 相的尺寸.

4 表面贫化层能提高合金的耐蚀性能,但对带有贫化层的合金试样在 EXCO 溶液中进行长时间浸泡试验后,应综合失重和腐蚀形貌的检查,评定其剥蚀程度.

参考文献:

- [1] 何明,王政红,高文柱.航空学报,1990,11(2):B76
- [2] ASTM G34 - 90. Annual book of ASTM standards 1990, (02). 123
- [3] Buchheit R. G., Moran J. P., Stoner G. E. Corrosion, 1994, 50(2): 120
- [4] 宫素珍,赵敏寿,党平.中国腐蚀与防护学报,1989,9(4):233
- [5] 张敏刚.稀土元素铈对 2090 铝锂合金组织影响的研究,西安:西北工业大学硕士论文,1993. 63

2003 年《河南化工》征订启事

《河南化工》(月刊)是由河南省化工研究所主办、河南省化工信息中心编辑出版的综合性化工科技期刊,刊号:CN41-1093/TQ(国内);ISSN1003-3467(国际)。其发行量大,影响面广,是连续入选美国《化学文摘》(CA)的重点期刊,是《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊。《河南化工》坚持大化工意识,全方位、多层面地为化工生产和科技进步服务,主要报道国内外化工的新技术、新工艺、新材料和当代高新技术成果,以及相关的科技动态和经济技术信息;辟有“综述与述评”、“开发与研究”、“适用技术”、“技术改造”、“环境保护”、“分析测试”、“设计与计算”等主要栏目,可供从事化工科研、生产、设计、经营人员以及化工类高等院校师生参阅。

《河南化工》每期订价 8 元,全年 12 期订价 96 元。国内邮发代号:36-206,全国各地邮局均可订阅,也可直接向编辑部函索订单,订费信汇、邮汇均可。

地址:郑州市建设东路 37 号

邮编:450052

电话:(0371)7970324 7945072

传真:(0371)7945072

http://www.hncic.com

E-mail:bjb@hncic.com