

几种时效制度铝锂合金在 CI 环境下的腐蚀行为

张 蕾, 陈群志, 王逾涯, 严卫东

(北京航空工程技术研究中心, 北京 100076)

摘要: 以盐雾硫化腐蚀试验作为加速腐蚀试验, 对不同时效制度下 1420 合金的表面腐蚀形貌进行观察。以最大腐蚀深度为腐蚀损伤衡量指标, 研究双级时效合金模锻件腐蚀的统计规律。结果发现, 盐雾硫化腐蚀试验 7 天的 1420 双级时效合金的最大腐蚀深度符合 Gumbel 统计规律。显微组织观察表明, 双级时效不仅能有效控制沉淀相 (δ 相) 和平衡相 (S 相) 的长大速率, 同时也使析出相均匀分布。合金中均匀分布的 S 相降低阳极相与基体间的电位差, 减弱阳极溶解的驱动力, 有效改善合金的腐蚀抗力。

关键词: 铝锂合金; 双级时效; 统计分析; 最大腐蚀深度

中图分类号: TG174.3 V416.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)04-0031-05

1420A HL 合金具有高的比强度, 高的弹性模量, 较低的密度以及优良的耐腐蚀性和可焊性, 是航空结构材料应用开发的重点之一^[1~3]。该合金属于可热处理强化合金。热处理目的在于改变合金的组织结构, 从而在提高力学性能的同时影响腐蚀性能。用分级时效处理许多传统的铝合金, 使其保持峰值时效状态的机械性能和过时效状态的腐蚀性能已有许多成功的例子。LC4 合金采用 107℃/6h + 175℃/8h 处理工艺代替传统的 136℃/16h 的单级时效工艺, 在提高合金机械性能的同时, 进一步改善合金的腐蚀性能^[4]。

铝锂合金在含 Cl 的介质中有较明显的局部腐蚀倾向。通常在与海水含 NaCl 浓度接近的 3.5% NaCl 环境中观察铝锂合金的腐蚀行为。为了便于比较, 试验采用几种不同热处理状态的铝锂合金, 以研究时效制度对 CI 环境中铝锂合金的腐蚀性能的影响。并用扫描电镜等观察腐蚀形态, 进而结合透射电镜观察结果来分析腐蚀机理。

1 试验材料及方法

试验合金为 1420 模锻材料, 成分 (wt%) 为: Mg 5.3, Li 2.0, Zr 0.12, Al 为余量。在盐浴炉内进行固溶处理, 处理温度为 450℃, 保温 30min 取出后空

冷至室温。随后立即进行 120℃/12h 单级 (常规处理) 和 190℃/12h 单级及 120℃/6h + 190℃/6h 双级时效工艺处理, 时效在油浴炉中进行。

盐雾硫化腐蚀试验是参照 GB/T 10125—1997 《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行的非标准试验。试验在 FDY/L-03 型盐雾硫化腐蚀试验箱中进行。试验温度为 (35 ± 2)℃; 氯化钠溶液浓度为 50 ± 5g/L, 在配制好的盐溶液中加入浓度为 0.26 ± 0.02g/L 的 Na₂SO₃, 然后滴加适量的稀硫酸, 使 pH 值为 5 ~ 5.5 的范围; 盐雾沉积量为 (1 ~ 2) ml/(h · 80cm²)。

电化学测试采用 M378 腐蚀电化学测试系统完成。用 F28 型数字电压表测量自腐蚀电位-时间曲线。试验用 1420 基体相采用模锻材料基体。S (Al₂MgLi) 相是在氩气保护下, 以纯金属为原料, 在冷坩锅中冶炼而成。电位扫描速度为 0.6mV · s⁻¹, 介质为通入 N₂ 的 3.5% NaCl 溶液。参比电极为饱和甘汞电极。用金相显微镜及 S-530 型扫描电子显微镜观察分析腐蚀形态。用 H-800 透射电镜观察分析合金组织。

2 试验结果

2.1 腐蚀形貌

盐雾硫化腐蚀试验结果表明, 三种时效制度下试样表面分别出现不同程度的点蚀或晶间腐蚀迹象, 有的试样表面出现剥蚀 (图 1)。由图 1 可以看出, 190℃ 时效试样表面出现大面积剥落腐蚀现象 (图 1a), 120℃ 时效试样表面腐蚀情况略有改善, 腐蚀多沿晶界分布, 呈明显的晶间腐蚀特征 (图

收稿日期: 2006-08-08 修订日期: 2006-10-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助 (50435020)

作者简介: 张蕾 (1976—), 女, 硕士, 研究方向: 腐蚀条件下飞机结构日历寿命研究, (E-mail) Lei_Zhang76@126.com。

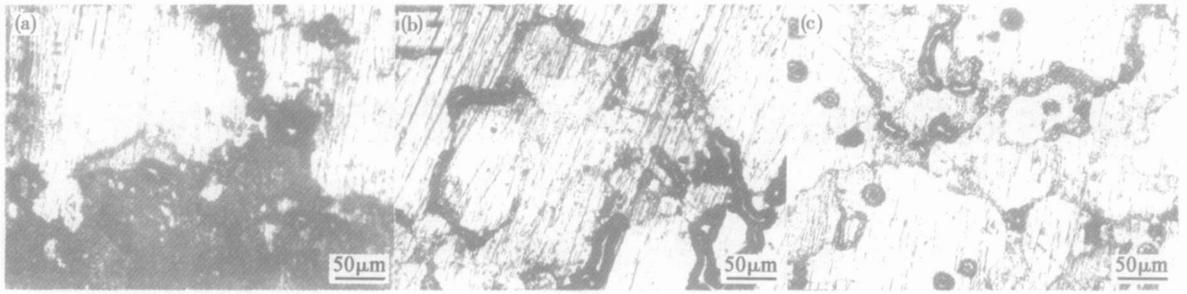


图 1 1420合金的腐蚀形貌

Fig 1 Shapes of pitting corrosion in 1420 alloy

(a) 450°C + 190°C /12h (b) 450°C + 120°C /12h

(c) 450°C + 120°C /6h+ 190°C /6h

1b)。而双级时效试样表面则为点蚀,且点蚀坑分布均匀,在晶界和晶内呈不连续分布(图 1c)。

2.2 最大腐蚀深度的统计规律

最大腐蚀深度直接决定结构件的承载能力和能否正常使用,飞机维修中常用最大腐蚀深度衡量腐蚀损伤的程度。研究表明,高强铝合金点蚀的最大腐蚀深度服从 Gumbel 分布^[5],剥蚀的最大腐蚀深度服从正态分布^[6]。现以 120°C /6h+ 190°C /6h 双级时效合金盐雾硫化腐蚀试验 7 天后试样为对象,进行统计规律研究。将每个试件进行等间距切割,得到 40 个平行小试件,每个平行小试件取 5 个测量点,最后给出最大腐蚀深度数值。表 1 是 40 个平行小试样的最大腐蚀深度值。

将 40 个最大腐蚀深度测量值按从小到大的次序排列,第 1 号是数值最小的测量值 D_1 ,第 N 号是数值最大的测量值 D_{40} 。若第 i 号的测量值为 D_i 按

式(1)^[7]计算统计概率 P_i :

$$P_i = \frac{i}{N+1} \quad (1)$$

式中 $i=1, 2, \dots, N$,

若最大腐蚀深度服从 Gumbel 分布,则有

$$\ln\left(\ln\frac{1}{P(D \leq d_m)}\right) = \frac{d_m}{D'} + \frac{D_m}{D'} \quad (2)$$

式中: D 表示最大腐蚀深度的随机变量; $P(D \leq d_m)$ 为最深腐蚀孔的深度不超过数值 d_m 的概率; D_m 为统计参量,物理意义是所有腐蚀孔深度分布曲线的模值,即,概率密度最大的腐蚀孔深度; D' 为统计参量,其物理意义是所有测量出的蚀孔深度的平均值。

所以 $\ln\left(\ln\frac{1}{P(D \leq d_m)}\right)$ 应与 d_m 成线性关系。

若最大腐蚀深度服从正态分布,则有:

表 1 1420合金盐雾硫化腐蚀试验 7 天的最大腐蚀深度

Table 1 Maximum corrosion depth of 1420 alloy after salt spray sulfuration corrosion tests for 7 days

Num	Max corrosion depth/ $D \cdot \text{mm}^{-1}$	Num	Max corrosion depth/ $D \cdot \text{mm}^{-1}$	Num	Max corrosion depth/ $D \cdot \text{mm}^{-1}$
1	0.034714	15	0.076697	29	0.118521
2	0.035045	16	0.083657	30	0.118599
3	0.041811	17	0.083758	31	0.118641
4	0.048788	18	0.090589	32	0.118843
5	0.055618	19	0.090591	33	0.132403
6	0.055687	20	0.0906	34	0.132437
7	0.055817	21	0.097569	35	0.139262
8	0.069685	22	0.097586	36	0.13937
9	0.069685	23	0.097735	37	0.139427
10	0.069727	24	0.104347	38	0.18804
11	0.069753	25	0.10435	39	0.209082
12	0.069773	26	0.104528	40	0.24391
13	0.076696	27	0.111523		
14	0.076696	28	0.118465		

$$P(D \leq d_m) = \frac{d_m}{\sigma} - \frac{\mu}{\sigma} \quad (3)$$

若在正态概率纸上描点 P 与 d_m 应具有线性关系。 μ 为所有腐蚀区域上的最大腐蚀深度的平均值; σ^2 为方差。由于最大腐蚀深度取负值或取正无穷都没有意义,因此在积分变量的下限取 0,上限取构件腐蚀坑可能的最大腐蚀深度,最大值为构件的几何厚度。

μ 和 σ^2 可以采用极大似然法进行估计:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2$$

由此,可以做出 1420 铝锂合金盐雾硫化腐蚀试验 7 天最大腐蚀深度的 Gumbel 分布检验图 (图 2) 和正态分布检验图 (图 3)。

在图 2 和 3 中,描点的拟合直线相关系数 R 分别为 0.98191 和 0.91815。相比之下, Gumbel 分布检验图的描点具有较高的线性相关性。可见盐雾硫化腐蚀试验 7 天后,双级时效状态的 1420 铝锂合金最大腐蚀深度服从 Gumbel 分布,这表明该状态合金在盐雾硫化腐蚀试验 7 天的腐蚀形态为点蚀。这一结论与试件的表面腐蚀形貌观察结果一致。

2.3 显微组织观察

图 4 是淬火合金不同时效制度下显微组织的 TEM 像。

从图中可以看出,不同时效制度合金中的 δ' (Al_3Li) 相在基体上都呈细小、弥散分布。提高时效温度, δ' 相明显长大。与单级时效相比,采用双级时效能有效控制 δ' 相的长大速率 (图 4a, c, e)。

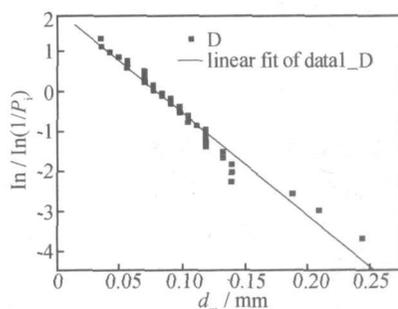


图 2 最大腐蚀深度 d_m 的 Gumbel 分布检验图

Fig 2 Gumbel distribution of the maximum corrosion depth

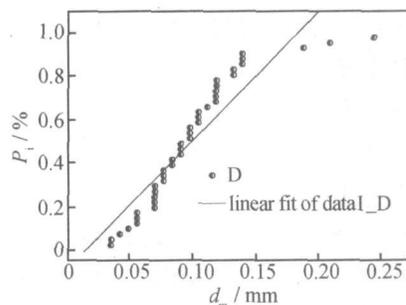


图 3 最大腐蚀深度 d_m 的正态分布检验图

Fig 3 Normal distribution of the maximum corrosion depth

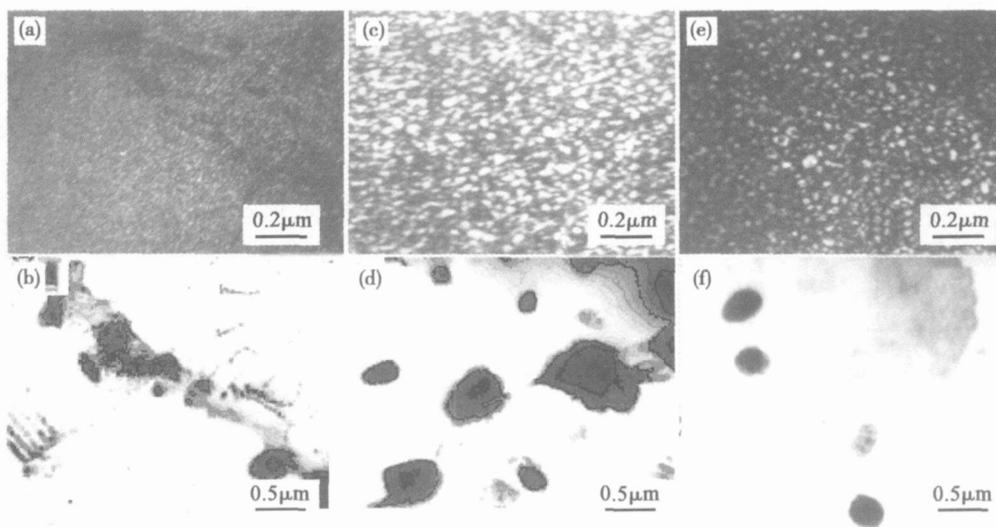


图 4 1420 合金的显微组织

Fig 4 Microstructures of 1420 alloy

- (a) δ' phase (450°C + 120°C / 12h);
- (b) S phase (450°C + 120°C / 12h);
- (c) δ' phase (450°C + 190°C / 12h);
- (d) S phase (450°C + 190°C / 12h);
- (e) δ' phase (450°C + 120°C / 6h + 190°C / 6h);
- (f) S phase (450°C + 120°C / 6h + 190°C / 6h)

常规处理合金中 S(A₁MgLi)相析出尺寸不大,且多沿晶界连续分布。提高温度到 190℃,合金中 S 相的析出数量增多,尺寸增大,晶界处 S 相明显粗化,晶内 S 相有时聚集成团。双级时效合金中 S 相在基体上则呈均匀、弥散分布(图 4h d f)。

3 讨 论

3.1 时效制度对组织结构的影响

1420 合金在时效过程中沉淀析出的 δ' 相是合金的主要强化相^[8]。常规处理(120℃单级时效)合金基体上可观察到大量弥散分布的 δ' 相。由于时效温度低, δ' 相尺寸比较小。提高时效温度到 190℃,在相同时效时间内,与常规处理相比,合金中的 δ' 相明显长大。

双级时效时的低温预时效在合金中形成大量弥散分布的 GP 区,而随后第二阶段的高温时效阶段, δ' 相则以低温预时效形成的细小弥散的沉淀相为基核快速长大,形成均匀弥散的沉淀相。由此可见,双级时效不仅能有效控制 δ' 相的长大速率,同时也使析出相均匀分布。

S 相是合金在淬火和时效过程中析出的平衡相。常规处理合金中 S 相多沿晶界连续分布。提高时效温度至 190℃,S 相的体积分数增大^[9],晶界、晶内都有析出,特别是晶界的 S 相明显粗化。与单级时效相比,双级时效合金的 S 相在基体内分布则比较均匀,这可能是采用先低温后高温的时效工艺改变了 S 相析出动力学的结果。

3.2 组织结构与腐蚀表现

铝合金对 Cl⁻ 离子特别敏感,铝合金在含有活性的 Cl⁻ 离子的腐蚀性介质中表现为点蚀特征。电化学测试结果表明,与基体相的开路电位($E_0 \approx 0.870V$)相比,S 相的开路电位($E_0 \approx 1.155V$)要负得多(图 5)。

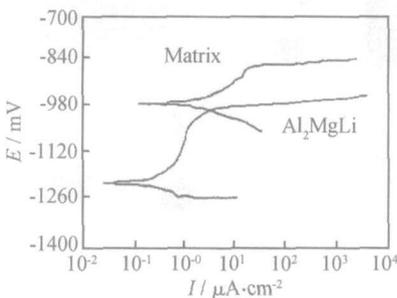


图 5 1420 合金基体相和 S 相的阳极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of S phase and matrix of 1420 alloy

沿晶界、亚晶界连续析出的 S(A₁MgLi)相形成了 1420 合金内部电化学腐蚀的活性通道,在腐蚀介质中优先腐蚀,是造成 1420 合金腐蚀性下降的主要因素。

本试验单级时效状态下,在有 Cl⁻ 存在的腐蚀环境中,晶界、亚晶界连续分布的 S 相的溶解,特别是粗大的 S 相的溶解,加速了腐蚀进程。

190℃单级时效合金中晶界及晶内粗大的 S 相与基体相组成微电池,发生电化学反应,充当阳极而溶解,造成试样表面明显的剥蚀。采用双级时效工艺,晶界、特别是晶内均匀分布的 S 相降低阳极相与基体间的电位差,减弱阳极溶解的驱动力,有效改善合金的抗腐蚀性能。由此可见,采用双级时效工艺不仅加速合金的时效过程,提高时效强化效果,同时还改善合金的抗腐蚀抗力。

4 结 论

(1) 时效制度不同,1420 合金的显微组织结构不同。采用双级时效不仅能有效控制沉淀相(δ' 相)和平衡相(S 相)的长大速率,同时也使析出相均匀分布。

(2) 盐雾硫化腐蚀 7 天的试验结果表明,常规时效合金表面腐蚀形貌为晶间腐蚀,190℃单级时效合金表面腐蚀形貌为剥蚀,而双级时效合金表面腐蚀形貌则为点蚀。统计研究表明,双级时效合金盐雾硫化腐蚀 7 天的最大腐蚀深度可用 Gumbel 分布来描述。

(3) 与 1420 基体相比,合金中 S 相的开路电位要负得多,是合金中的阳极相。沿晶界连续分布的 S 相是影响合金抗腐蚀性能的主要因素。双级时效合金中均匀分布的 S 相降低了阳极相与基体间的电位差,减弱了阳极溶解的驱动力,有效改善了合金的腐蚀抗力。

参考文献:

- [1] RINKER G J, MAREK M. New light alloys of Al+Mg [J]. Materials Science and Engineering, 1984 (6): 4: 203 - 207.
- [2] DEJONG H F. A survey of the development properties and application of Al+Li Alloys [J]. Aluminium, 1984 (9): 673 - 679.
- [3] SHEPPARD T, PARSON N C. Corrosion resistance of Al+Li alloys [J]. Materials Science and Technology, 1987 (3): 341 - 352.
- [4] 许鹤鸣, 何德茂. 金属热处理 [M]. 北京机械工业出版社

- 社, 1989.
- [5] 任和, 冯元生. 运七机翼腐蚀失效模型及其可靠性分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(4): 212–216
- [6] 谢伟杰, 李荻, 胡艳玲, 等. LY12CZ 和 7075T351 铝合金 EXCO 溶液中的腐蚀动力学的统计研究 [J]. 航空学报, 1999, 20(1): 193–198
- [7] 贺国芳. 可靠性数据的收集与分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1991.
- [8] 顾景诚, 洪永先. AlMgLi 系 1420 合金 [J]. 轻金属, 1990(2): 60–65.
- [9] 许鹤鸣, 何德茂. 有色金属及热处理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1980.

Research of Corrosion Behavior for Al-Li Alloy at Different Aged States in Cl^- Solution

ZHANG Lei CHEN Qun-zhi WANG Yu-ya YAN Wei-dong

(Beijing Aeronautical Research Center of Engineering & Technology, Beijing 100076, China)

Abstract Salt spray sulfuration corrosion tests were applied to 1420 Al-Li alloy. Maximum corrosion depth was measured to evaluate the severity of corrosion. Since localized corrosion was a stochastic phenomenon, a statistic analysis method was used to deal with the data. The results showed that for 1420 alloy at double-ageing state, the maximum corrosion depth was consistent with the Gumbel distribution law. TEM micrographs revealed that δ' phase and S phase were uniform in the double-ageing state alloy. Thus enhanced the corrosion performance of 1420 alloy.

Key words Al-Li alloy, double-ageing, statistic analysis, maximum corrosion depth