

# 用自腐蚀电位预测 LY12CZ 铝合金的腐蚀损伤

谢伟杰 李 荻 胡艳玲 郭宝兰 张建周

(北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

**摘要** 研究了 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的自腐蚀电位和最大腐蚀深度随浸泡时间的变化关系。结果表明, LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀动力学可分为两个阶段: 浸泡前期, 腐蚀发展较快, 但腐蚀动力学的规律性不明显; 浸泡后期, 腐蚀发展稍慢, 腐蚀动力学近似地遵循线性规律。其自腐蚀电位的变化经历了一个先正后负的过程, 浸泡前其自腐蚀电位随浸泡时间的延长而正移; 浸泡后期自腐蚀电位随浸泡时间的延长而近似地按指数规律负移。自腐蚀电位和最大腐蚀度之间存在着对应关系, 通过自腐蚀电位的测量, 可以推测最大腐蚀深度, 从而能比较有效地预测 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤。

**关键词** 自腐蚀电位, 铝合金, 腐蚀, 预测

## 1 前言

对于发生局部腐蚀的高强铝合金来说, 其剩余寿命主要取决于最大腐蚀深度, 因而用最大腐蚀深度来评定高强铝合金的腐蚀损伤程度是比较合理的。但是, 最大腐蚀深度的测量很繁琐, 而且这是一种破坏性的检测方法。为了寻求比较简单、方便的无损检测方法, 一些学者尝试了电化学方法<sup>[1~5]</sup>。本工作研究 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的最大腐蚀深度和自腐蚀电位随浸泡时间的变化关系。结果表明, 两者存在着对应关系, 通过自腐蚀电位的测量, 可以推测最大腐蚀深度, 从而能比较有根据地预测 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤。

## 2 实验

### 2.1 材料及预处理

采用 LY12CZ 铝合金板材作为实验材料, 试样尺寸为 75mm×40mm×5mm, 已用铣切方法除去表面的包铝层。材料在实验前按以下过程进行预处理。

### 2.2 EXCO 实验

EXCO 实验是一种适用于硬铝和超硬铝 (Al-Mg-Cu 系和 Al-Mg-Cu-Zn 系铝合金) 的加速腐蚀实验方法。按 HB5455 标准进行 EXCO 实验。根据经验和预实验的结果, 选择浸泡周期为 3h、6h、13h、24h、36h、48h、72h、96h、120h、144h、168h、192h、216h、240h, 每个周期的平行试样 6 个, 所用 EXCO 溶液均为同批新配溶液, 以保证试验条件一致。

### 2.3 自腐蚀电位的监测

以饱和甘汞电极为参比电极, 用 F28 型直流数字电压表测量各浸泡周期试样在浸泡溶液中的自腐蚀电位; 用北京科技大学表面科学与腐蚀工程系研制的“微机辅助腐蚀电化学测试系统”监测试样自腐蚀电位的变化过程。

### 2.4 腐蚀深度的测量

自腐蚀电位测量结束后, 在每块试样上沿垂直于试样表面的方向随机截取 4 个 15mm 长的腐蚀区域, 用环氧树脂封闭试样。待环氧树脂固化后, 分别用 150#、360#、600# 水砂纸和 800# 金相砂纸依次打磨, 然后抛光制成金相试样。以试样未腐蚀面即非试验面作为基准面, 用 XJZ-6 型金相显微镜测量每个金相试样即每个腐蚀区域的最大腐蚀深度。

### 2.5 最大腐蚀深度的估量

由于用上述方法测得的最大腐蚀深度具有随机性和偶然性, 本工作采用统计分析的方法估算 LY12CZ 铝合金试样的最大腐蚀深度。我们的实验结果证明, LY12CZ 铝合金单个试样的最大腐蚀深度服从正态分布, 因而, 如果取 95% 的置信度, 可用 (1) 式估算上述高强度铝合金的最大腐蚀深度<sup>[6]</sup>。

$$D_m = \mu + 1.65\sigma \quad (1)$$

式中:  $D_m$ : 单个试样的最大腐蚀深度 (置信度 95%);  $\mu$ : 单个试样所有腐蚀区域的最大腐蚀深度的平均值;  $\sigma: \sigma^2$  表示方差,  $\sigma$  是方差的正开方。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀动力学

由于腐蚀具有随机性和偶然性, 各浸泡周期平行试样的腐蚀情况不完全相同。本工作同样采用统计分析的方法估计平行试样的最大腐蚀深度。我们的实验结果证明, LY12CZ 铝合金平行试样的最大腐蚀深度也服从正态分布, 如果仍取置信度为 95%, 可用 (2) 式对平行试样的最大腐蚀深度的平均值进行区间估计<sup>[6]</sup>。

$$\begin{aligned} D_{\text{下限}} &= \bar{D} - 1.05S \\ D_{\text{上限}} &= \bar{D} + 1.05S \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $[D_{\text{下限}}, D_{\text{上限}}]$ : 平行试样最大腐蚀深度平均值的置信区间 (置信度 95%);  $\bar{D}$ : 平行试样最大腐蚀深度的平均值;  $S$ :  $S^2$  是方差  $\sigma^2$  的估计量,  $S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2$ ,  $S$  是  $S^2$  的正开方;  $n$ : 平行试样的个数, 对于各浸泡周期,  $n=6$ 。

按 (2) 式对各浸泡周期平行试样的最大腐蚀深度进行区间估计, 根据计算结果, 可得 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的最大腐蚀深度随浸泡时间的变化关系, 见图 1。

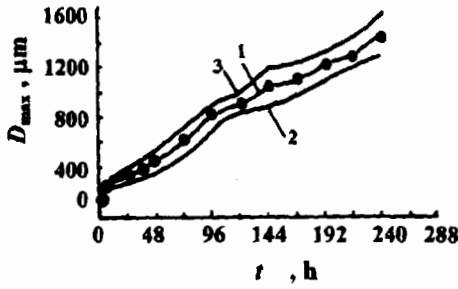


Fig.1 Time dependence of maximum corrosion depth ( $D_{\max}$ ), LY12CZ aluminum alloy in EXCO solution 1: average value, 2: lower limit, 3: upper limit

图 1 中, 曲线 1 是平行试样最大腐蚀深度的平均值的连线, 它表示最可几的最大腐蚀深度; 曲线 2 是置信区间下限 ( $D_{\text{下限}}$ ) 的连线, 曲线 3 是置信区间上限 ( $D_{\text{上限}}$ ) 的连线, 曲线 2 和曲线 3 所包围的区域表示置信度为 95% 的置信区间, 即最大深度落在该区间上的概率为 95%。

从图 1 中可以看出, LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀过程基本上可以分成两个阶段。以最大腐蚀深度的变化率表示腐蚀的发展速度时, 浸泡前期 (前 6h) 的腐蚀速度大于浸泡后期 (6h 以后) 的腐蚀速度。浸泡前期的腐蚀动力学的规律性不明显; 而浸泡后期的曲线基本上是线性的。用最小二乘法对 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡后期的数据 ( $6\text{h} < t < 240\text{h}$ ) 进行线性拟合, 可得:

$$D = 228.0 + 5.2t \quad \text{相关系数 } R = 0.99515 \quad (3)$$

式中  $D$ : 用最大腐蚀深度表示的腐蚀损伤程度, 单位  $\mu\text{m}$ ;  $t$ : 浸泡时间, 单位  $\text{h}$  ( $6\text{h} < t < 240\text{h}$ )。

(3) 式的线性相关系数为 0.99515, 这说明浸泡后期最大腐蚀深度  $D$  与浸泡时间  $t$  的线性相关性显著。因此可以认为, LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡后期的腐蚀动力学近似地遵循线性规律。

### 3.2 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中自腐蚀电位的变化

测量各浸泡周期试样的各自腐蚀电位, 参照 (2) 式可得出平行试样自腐蚀电位平均值的区间估计公式:

$$\begin{aligned} E_{\text{下限}} &= \bar{E} - 1.05S \\ E_{\text{上限}} &= \bar{E} + 1.05S \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $\bar{E}$ : 平行试样自腐蚀电位的平均值;  $S$ :  $S^2$  是方差  $\sigma^2$  的估计量,  $S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2$ ,  $S$  是  $S^2$  的正开方;  $n$ : 平行试样的个数, 对于各浸泡周期,  $n=6$ 。

按 (4) 式估算各浸泡周期后试样自腐蚀电位的平均值和置信区间 [ $E_{\text{下限}}, E_{\text{上限}}$ ], 根据计算结果, 可得出 LY12CZ 铝合金试样在 EXCO 溶液中自腐蚀电位随浸泡时间的变化关系, 如图 2 所示。

图 2 中, 曲线 1 是平行试样自腐蚀电位平均值的连线, 它表示最可几的自腐蚀电位值; 曲线 2 是置信区间 (置信度为 95%) 下限的连线, 曲线 3 是信区间上限的连线, 曲线 2 和曲线 3 所包围的区域表示置信度为 95% 的置信区间, 即自腐蚀电位在该区间上的概率为 95%。

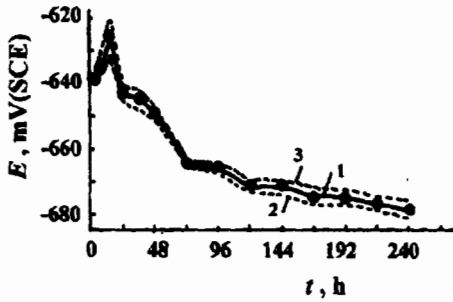


Fig.2 Time dependence of free corrosion potential (*E*), LY12CZ aluminum alloy in EXCO solution 1: average value, 2: lower limit, 3: upper limit

图 2 表明, LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中浸泡时, 其自腐蚀电位的变化经历了一个先正后负的过程。浸泡前期自腐蚀电位随浸泡时间而正移, 浸泡后期自腐蚀电位随浸泡时间而负移。观察浸泡后期自腐蚀电位随浸泡时间的变化规律, 可以看出基本呈指数函数关系。因此, 用 (5) 式对 LY12CZ 铝合金浸泡后期的自腐蚀电位进行拟合, 结果得 (6) 式:

$$E = E_0 + A \cdot \exp\left[-\frac{(t - t_0)}{B}\right] \tag{5}$$

$$E = -677.1 + 47.6 \exp\left[-\frac{(t - 13.55)}{52.6}\right] \quad (t > 13h) \tag{6}$$

式中 *E*: 试样的自腐蚀电位, 单位 mV(SCE); *t*: 浸泡时间, 单位 h; *E*<sub>0</sub>, *A*, *B*, *t*<sub>0</sub>: 拟合时的回归系数

### 3.3 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中自腐蚀电位与最大腐蚀深度的对应关系

将 (3) 式和 (6) 式联立求解, 可得 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的最大腐蚀深度与自腐蚀电位的对应关系:

$$D = 298.5 + 273.5 \ln\left[\frac{47.6}{E + 677.1}\right] \quad (13h < t < 240h) \tag{7}$$

式中 *D*: 用最大腐蚀深度表示的腐蚀损伤, 单位 μm; *E*: 试样的自腐蚀电位, 单位 mV(SCE); *t*: 浸泡时间, 单位 h.

### 3.4 由自腐蚀电位推测 LY12CZ 铝合金的最大腐蚀深度

根据 (7) 式所建立的自腐蚀电位与最大腐蚀深度的对应关系, 可以由测得的自腐蚀电位推测 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的最大腐蚀深度。例如: 测得“604”号 LY12CZ 铝合金试样的自腐蚀电位为 -671mV(SCE), 由 (7) 式可算出 *D*=860μm, 因此推测其最大腐蚀深度约为 860μm, 实际测得的最大腐蚀深度为 932μm, 相对误差为 7.7%。又如: 测得“304”号 LY12CZ 铝合金试样的自腐蚀电位为 -665mV(SCE), 由 (7) 式可计算出 *D*=673μm, 因此推测其最大腐蚀深度约为 673μm, 实验测得的最大腐蚀深度为 657μm, 相对误差为 2.4%。

总的来说, 根据 (7) 式推测出的最大腐蚀深度的相对误差一般在 10% 以内。因此可以认为, 通过自腐蚀电位的测量, 可以比较准确地预测 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤程度。

## 4 结论

1) LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀动力学规律可分为两个阶段, 浸泡前期的腐蚀发展较快, 但腐蚀动力学的规律性不明显; 浸泡后期腐蚀发展稍慢, 腐蚀动力学近似地遵循线性规律。

2) LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的自腐蚀电位的变化经历了一个先正后负的过程。浸泡前期自腐蚀电位有所正移; 浸泡后期自腐蚀电位随浸泡时间的延长近似地按指数规律负移。

3) 建立了 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的最大腐蚀深度与自腐蚀电位的对应关系 ( $13h < t < 240h$  时), 通过自腐蚀电位的测量, 可以比较准确地预测 LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤。

### 参 考 文 献

- 1 Muto I, Sato E, Ito S. ASTM STP 1194, Philadelphia: 1994. 382
- 2 Macdonald D D, Urquidi-Macdonald M, Lolcama J. ASTM STP 1194, Philadelphia: 1994. 355
- 3 Staehle R W. ASTM STP 1194, Philadelphia: 1994. 3
- 4 Sridhar N, Cragnolino G A, Wilton J C, Dunn D. ASTM STP 1194, Philadelphia: 1994. 204
- 5 Silverman D C, Carrico J E. Corrosion, 1988, 44(5): 280
- 6 谢伟杰. LY12CZ 和 7075T7351 铝合金耐腐蚀寿命预测的探讨 [硕士学位论文], 北京: 北京航空航天大学, 1998

## APPLICATION OF FREE CORROSION POTENTIAL TO PREDICT CORROSION DAMAGE OF LY12CZ ALUMINUM ALLOY

XIE Wei-jie LI Di HU Yan-ling GUO Bao-lan ZHANG Jian-zhou

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

### ABSTRACT

Maximum corrosion depth measurement can evaluate corrosion damage of aluminum alloy precisely. Unfortunately, this kind of method is destructive. To find a non-destructive and in situ method which can be used as practical and accelerated corrosion test, an electrochemical method—free corrosion potential measurement was developed. EXCO test was carried out according to HB 5455 standard. Free corrosion potential and maximum corrosion depth of LY12CZ aluminum alloy were measured. The kinetics law of the aluminum alloy corroded in EXCO solution can be divided into two segments. In the earlier stage its corrosion rate is faster while in the later stage it becomes slower and keeps constant. Free corrosion potential of the alloy increases with immersion time at first, and then decreases exponentially. The relationships between free corrosion potential and maximum corrosion depth of the aluminum alloy was established.

$$D = 298.5 + 273.5 \ln \left( \frac{47.6}{E + 677.1} \right) \quad (13h < t < 240h)$$

Where  $D$  is the maximum corrosion depth,  $E$  is the free corrosion potential and  $t$  is immersion time. Thus by measuring the free corrosion potential of LY12CZ aluminum alloy, the maximum corrosion depth can be evaluated and its corrosion damage can be predicted.

**KEY WORDS** Free corrosion potential, Aluminum alloy, Corrosion predication