

2519 铝合金热轧板材晶间腐蚀的研究

陈险峰¹, 林启权^{1,2}, 林高用¹, 彭大暑¹

1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湘潭大学机械工程学院, 湘潭 411105

摘要:用化学浸泡实验与金相实验相结合的方法,研究了热轧变形量对 2519 铝合金板材晶间腐蚀的影响,结果表明,在变形温度和变形速率一定的条件下,变形量的不同导致晶界析出相分布不均和晶粒的尺寸与形状的不同.变形量愈大的 2519 铝合金热轧板表现出的晶间腐蚀速率也愈快;室温条件下,2519 铝合金在 3.5% NaCl + 1% HCl 的溶液中晶间腐蚀速率与时间呈指数函数的变化规律即 $v = v_0 + a_1 \exp(-(t - t_0)/b_1) + a_2 \exp(-(t - t_0)/b_2)$.

关键词:2519 铝合金;热轧;变形量;晶间腐蚀

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2004)01-0013-04

INTERGRANULAR CORROSION OF HOT ROOLED PLATE 2519 ALUMINIUM ALLOY

CHEN Xian-feng¹, LIN Qi-quan^{1,2}, LIN Gao-yong¹, PENG Da-shu¹

1. School of Material Science and Engineering, Central South of University Hunan, Changsha 410083, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

ABSTRACT: The influence of deformation degree on intergranular corrosion of hot rolled plate of 2519 aluminum alloy was studied by chemical soak experiment and metallographic analysis. The irregular distribution of precipitation phase and the difference of grain shape and size have been caused by the different deformation degree under the same strain rate and deformation temperature. As a result, the intergranular corrosion rate is larger for the alloy experienced a large deformation degree than that a small deformation degree. At room temperature, experiment data demonstrate that the intergranular corrosion rate with time of 2519 alloy in 3.5% NaCl + 1% HCl solution followed an exponent function.

KEY WORDS: 2519 aluminum alloy; hot rolling; deformation degree; intergranular corrosion

2519 铝合金是 Al-Cu-Mg 系高强铝合金,具有较高的综合性能,成为船舶、国防工业中具有相当竞争能力的结构材料.然而,Al-Cu-Mg 系铝合金对环境腐蚀比较敏感,因此开展 Al-Cu-Mg 合金的抗蚀性能的研究具有十分重要的意义.最近 Hunter、Frank 等^[1]人研究了时效与淬火速度对 Al-Cu-Mg 合金晶间腐蚀行为的影响,并得出结论 Al-Cu-Mg 合金晶间腐蚀是由于晶界溶质贫乏区阳极溶解造成的. M. J. Robinson、N. C. Jackson^[2]详细论述了 Al-Cu-Mg 合金晶粒尺寸与晶粒形状对晶间腐蚀速率的影响,其结果表明晶粒的纵横比越大,合金的晶间腐蚀速率越大.随后 P. Campestrini、E. P. M. Westing、H. W. van Rooijen^[3]等人用原子力显微镜 (Atomic

Force Microscopy - AFM)扫描电位技术研究了淬火转移过程中晶界析出相对 Al-4.4% Cu-1.5% Mg 腐蚀行为的影响.本实验着重探讨热变形制度对 Al-Cu-Mg 合金晶间腐蚀行为的影响.

1 实验方法

实验用 2519 铝合金经熔炼浇铸成 40 mm × 100 mm × 180 mm 的锭坯,轧前进行 500℃ × 20 h 的均匀化处理.热轧前加热到 480℃,然后热轧至 12 mm ($\epsilon = 70\%$)与 3 mm ($\epsilon = 92\%$)的成品板材.铣面后截取试样, A 组试样从 12 mm 的板材上截取,试样规格 12 mm × 12 mm × 6 mm. B 组试样从 3 mm 厚的板材上截取,试样规格 3 mm × 12 mm × 24 mm.实验用 2519 铝合金的成分分析结果见表 1.

首先记录试样的原始重量 W_0 ,然后将试样置于 3.5% NaCl + 1% HCl 的溶液室温下浸泡,在相应的时间间隔内取出,先用机械法清除表面的腐蚀产

收稿日期:2002-10-01 初稿;2002-12-06 修改稿

作者简介:陈险峰(1976-),女,在读硕士.主要从事材料加工研究
Tel:0731-8830266 E-mail: xianfengchen76@hotmail.com

Table 1 Nominal composition of 2519 aluminum alloy (mass%)

element	Cu	Mg	Fe	Mn	Si	Zr	Al
%	5.89	0.34	0.15	0.11	0.16	0.02	Balance

Table 2 Corrosion Tests Data ($\times 10^{-8}$ g/mm²·h)

No.	time	46	92	307	481	601	720
deformation %	h						
A($\epsilon = 70\%$)	v_2	4.82	3.78	2.26	2.17	1.73	1.71
B($\epsilon = 92\%$)	v_1	5.20	4.08	2.85	2.07	1.87	1.82

Table 3 Regression Parameters

No.	v_0	A_1	a_2	b_1	b_2	t_0
A	0.5666	3.154	2.276	69.318	1005.883	18.104
B	1.4747	3.290	3.296	300.382	25.656	11.376

物,记录腐蚀后的试样重量 W_2 ,再用化学方法清除机械法尚未清除干净的腐蚀产物,所用的化学溶液是 70% HNO₃,由于这种溶液可能损伤基体,造成实验误差.为此,在清除时,将未经腐蚀的试样做相同处理,测其失重 W_3 .然后按从腐蚀试验前后试样的重量差,计算出腐蚀速度 v (g/mm²·h):

$$v = (W_0 - W_2 - W_3)/AT \quad (\text{g/mm}^2 \cdot \text{h}) \quad (1)$$

式中, A 为试样面积; T 为实验周期.

2 结果与讨论

当试样浸入 3.5% NaCl + 1% HCl 溶液时,透过透明容器可以观察到一串串气泡冒出,这是因为在 PH 值范围内铝合金均会发生析氢腐蚀.当浸泡时间超过 24 h,试样表面会生成黄褐色的腐蚀物.

按公式(1)计算的实验结果见表 2,回归处理的结果表明 2519 铝合金板材晶间腐蚀速率符合指数函数的变化规律即:

$$v = v_0 + a_1 \exp(-(t - t_0)/b_1) + a_2 \exp(-(t - t_0)/b_2) \quad (2)$$

式中, v 为晶间腐蚀速度; t 为腐蚀时间;其余参数见表 3.

根据式(2)和表 3 所绘出的 $v-t$ 曲线图(图 1).

从 $v-t$ 曲线图上可以看到,这两组试样在腐蚀的开始阶段腐蚀速率较大,并且下降很快,随着腐蚀时间的增加,腐蚀速率慢慢变得平缓.这是因为在腐蚀开始阶段表面生成的腐蚀产物可以被清除掉,当腐蚀发展到一定程度时,腐蚀生成的不溶性产物聚集在晶界处,使晶界受到张应力的作用;同时晶体

局部的应变能增加,若腐蚀产物集聚产生的应变能不足以克服晶界的结合能,那么腐蚀产物在短时间内(2 min~3 min)化学溶液清除时也不会去掉而残留在晶界处,所以腐蚀速率曲线逐渐变得平缓.事实上,虽然铝合金经过一定时间的腐蚀后,由于腐蚀造成的相对失重(即实验过程中当前所测 W_2 与前一次测得的 W_2 的差)会减小,从而使腐蚀速度-时间曲线趋于平缓,但是随着腐蚀时间的增加,腐蚀深度也会增加,合金微观结构已经遭到破坏,若此时合金受一定的应力作用,合金会很快失效.由此可见,对 2519 铝合金进行表面涂层或将它进行包铝轧制可以有效的改善其抗蚀性.

从图 1 还可以看到, B 组试样($\epsilon = 92\%$)相对 A 组试样($\epsilon = 70\%$)而言,变形量愈大的铝合金热轧板表现出的晶间腐蚀速度也愈快.可以从合金的微观组织特点来解释变形量较大的热轧 2519 铝合金板材的晶间腐蚀速率越快.两种变形量不同的热轧态板材的腐蚀与未腐蚀试样的金相组织如图 2 所示.图 2(a)与(b)分别是变形量为 92% 热轧态板材的未腐蚀与腐蚀的金相组织,图 2(c)与(d)分别是变形量为 70% 热轧态板材的未腐蚀与腐蚀的金相组织.从图 2(a)可以看到变形量为 90% 的热轧板材有大量的析出物,并形成了大量再结晶晶核,属于不完全再结晶.而当变形量只有 70% 时,析出物与再结晶晶核明显少一些见图 2(c).图 2(b)与图 2(d)比较而言,图 2(b)组织中的晶界完全不连续,腐蚀产物沿着原先的晶界方向排列着,图中大量弥散分布的质点是未溶入基体的过剩相和热轧过程中的析出相经腐蚀形成的产物.图 2(d)组织中的晶界比较连续,弥散分布的过剩相质点的腐蚀产物明显少一些.不同热轧态的 2519 铝合金板材经腐蚀后表现的这些特征可能的原因:首先,晶界区的结构及成分与晶内区有很大的差别造成晶界偏析^[9],晶界区与晶内区的电位差形成腐蚀电池导致 2519 铝合金晶间腐

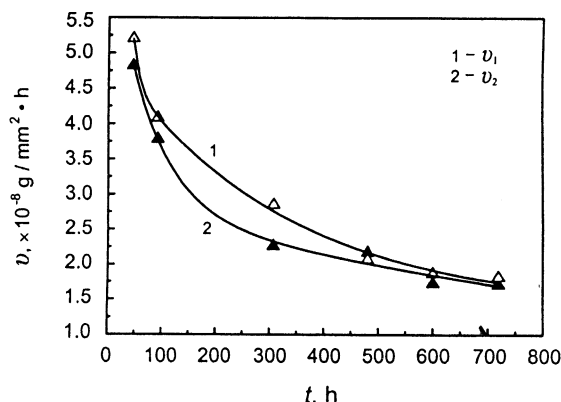


Fig. 1 Corrosion rate versus time

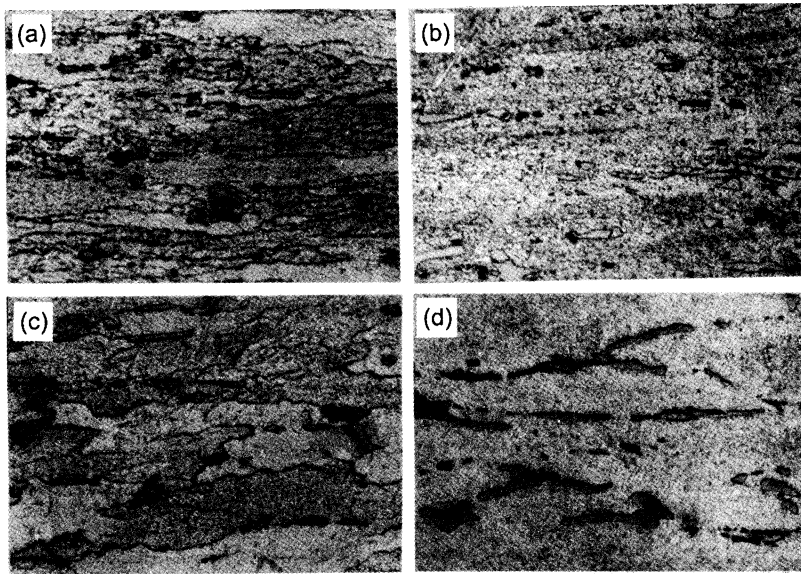


Fig.2 Microstructure of 2519 Aluminum Alloy after hot rolling 400×
(a)B#—hot rolled(RD), (b)B#—after corrosion(RD), (c)A#—hot rolled(RD), (d)A#—after corrosion(RD)

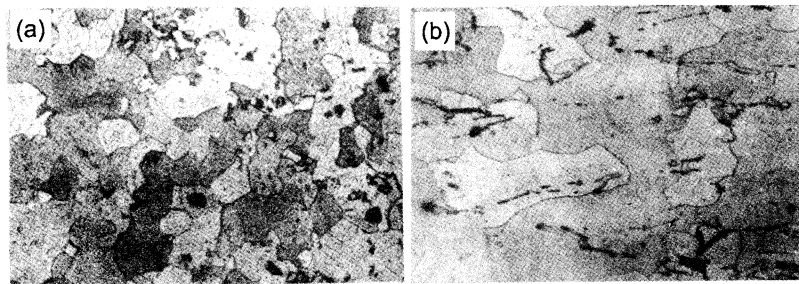


Fig.3 Microstructure of 2519 Aluminum Alloy of T4 200×. (a)B#, (b)A#

蚀,因而晶粒越细小时,晶界区与晶内界所形成的微腐蚀电池区越多,晶间腐蚀速度越快.这与 S. Yannacopoulos, T.P. Kishchuk, X. Guo 在文献^[6]中提出的结论一致,即细晶材料比粗晶材料抵抗环境腐蚀而引起的断裂的能力差一些.可以看到 B 组试样($\epsilon = 92\%$)和 A 组试样($\epsilon = 70\%$)T4 状态(固溶+自然时效)的金相组织也存在这种差异,见图 3(a)与(b),即 B 组试样 T₄ 状态的组织比 A 组试样 T₄ 状态组织细小一些,且 B 组试样 T₄ 状态的组织呈等轴状.所以说,变形量较大的 2519 铝合金板材在热轧态和 T₄ 状态下的晶间腐蚀速率比小变形量的板材快一些. M.J. Robinson. N.C. Jackson^[2]曾对 Al-Cu-Mg 合金的晶间腐蚀速率进行定量的研究表明,晶间腐蚀速度 v 可以依据晶间腐蚀深度 D 和腐蚀时间 t 来计算,即:

$$v = D/t \quad (4)$$

而晶间腐蚀深度 D 是由被腐蚀的晶粒数 N 、晶粒长度 L 及晶粒宽度 W 决定的,即:

$$D = (N * L/2) + (N * W) \quad (5)$$

由(5)式可知,当被腐蚀的晶粒数 N 一定时,晶粒长度 L 与晶粒宽度 W 的比值趋于相等时 D 越小,反之 D 越大.由 M.J. Robinson. N.C. Jackson 的结论再一次证明以上结论,较大变形量的 2519 铝合金板材因组织细小且呈等轴状,故它的晶间腐蚀速率比较大一些.

其次,文献^{[5][7]}指出,Al-Cu-Mg 合金热处理时在晶界上会连续析出富铜的 CuAl_2 相,晶界产生贫铜区, CuAl_2 与晶界贫铜区组成腐蚀电池,也导致晶间腐蚀.前面提到变形量为 92% 的热轧板在热轧态的析出物明显多于变形量为 70% 的热轧板材,并且 T₄ 状态下变形量为 92% 的热轧板在热轧态的析出物明显多于变形量为 70% 的热轧板材,见图 3(a)与(b).另外,晶界上析出的 CuAl_2 相本身就是一个腐蚀电池^[8],其中 Al 为阳极, Cu 为阴极.晶界处形成了多电极体系,从而加速晶间腐蚀.由此可见,析出相越多的合金晶间腐蚀速度也越快.

从图 3(a)看到由于存在析出相和过剩相的聚集区,而图 3(b)的析出相分布相对前者而言均匀一些,在析出相和过剩相的聚集区阳极溶解通道容易汇合而形成微观裂纹,随着微观裂纹不断汇合,一定时间后有可能会产生宏观裂纹,这样将增加合金与腐蚀介质的接触面积进一步加快晶间腐蚀。

3 结论

1. 2519 铝合金热轧板材的晶间腐蚀速率符合指数函数的变化规律即:

$$v = v_0 + a_1 \exp(-(t - t_0)/b_1) + a_2 \exp(-(t - t_0)/b_2)$$

2. 2519 铝合金热轧板材在变形温度和变形速率以及热处理制度一定的条件下,变形量较大的热轧板材因晶粒相对变形量较小的板材细小一些,且大变形量的热轧板材析出相和过剩相多,呈不均匀分布,所以晶间腐蚀速率也大一些。

参考文献:

[1] Burleigh T D. The postulated mechanisms for corrosion cracking of aluminum alloys[J]. Corrosion, 1991, 47: 90.

- [2] Robinson M J, Jackson N C. The influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al - Cu - Mg alloys[J]. Corrosion Science, 1998, 41: 1013.
- [3] Campestrini P, Westing E P M, H W van Rooijen. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behavior investigated using AFM scanning potential technique[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 1853.
- [4] 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 25.
- [5] 于福州. 金属材料的耐腐蚀性[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 361.
- [6] Yannacopoulos S, Kishchuk T P, Guo X. Environmentally induced crack propagation behavior of 2219 aluminium microstructure effects [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1997, 36: 157.
- [7] Wenzel G, Knornschild G, Kaesche H. Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of an aged AlCu alloy in 1N NaCl solution[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1991, 42: 449.
- [8] 陈鸿海. 金属腐蚀[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. 185.
- [9] M de Hass, J Th. M De Hosson. Grain boundary segregation and precipitation in Aluminum alloy[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 281.