

时效对含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金腐蚀行为的影响

李运春, 潘清林, 梁文杰, 何运斌, 周迎春, 路聪阁

中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083

摘要:研究了一种含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金在不同时效状态下的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为. 结果表明:不同时效温度下峰时效态合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀倾向随着时效温度的升高而增加;在 160℃ 下时效,合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀倾向随着时效时间的延长而增加. 含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金在 EXCO 溶液中进行的极化曲线测试结果也表现出相同的腐蚀趋势. 微观组织观察分析表明, T_1 (Al_2CuLi) 相和无沉淀析出带 (PFZ) 是引起合金腐蚀敏感性增加的主要因素.

关键词:含 Sc 的铝锂合金;时效;晶间腐蚀;剥落腐蚀

中图分类号: TG174. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)06-0391-06

EFFECT OF AGING ON CORROSION BEHAVIOR OF Al-Cu-Li-Zr ALLOY CONTAINING Sc

LI Yun-chun, PAN Qing-lin, LIANG Wen-jie, HE Yun-bin, ZHOU Ying-chun, LU Cong-ge

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

Abstract: Corrosion behavior of an Al-Cu-Li-Zr alloy containing Sc aged at different regimes was investigated. The results show that intergranular corrosion and exfoliation corrosion of Al-Cu-Li-Zr alloy containing Sc were accelerated with increasing the aging temperature for each T6 state or with prolonging the aging time at 160℃, which were in accord with the results of polarization tests in EXCO solution. The T_1 phase and PFZ, as the anodes of the alloy, are the key factors, responsible to the corrosion behavior of the alloy.

Keywords: Al-Li alloy containing Sc; aging; intergranular corrosion; exfoliation corrosion

晶间腐蚀与剥落腐蚀是铝合金的两种主要局部腐蚀类型. 由于晶间腐蚀发生在金属内部, 往往不易发现而引起构件的突然破坏; 而剥落腐蚀则导致材料强度、塑性和疲劳性能的大幅度下降^[1]. 因此, 研究铝合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为对于保证其安全使用具有重要的意义.

铝合金晶间腐蚀主要是由于晶界析出相或晶界边缘无沉淀带的阳极溶解造成的, 因此时效制度对其晶间腐蚀行为有很大的影响^[2,3]. 通常认为, 剥落腐蚀是晶间腐蚀发展的特殊形式, 故不同的时效制度也将会导致合金对剥落腐蚀行为的差异^[4].

含 Sc 的 Al-Li 合金具有高的比强度和比刚度、优异的可焊性和耐腐蚀性, 是航天航空和舰艇等国防尖端领域用新型高性能铝合金结构材料. 俄罗斯已研制出 Al-Cu-Li-Sc 系的 01460、01464 和 Al-Mg-Li-Sc 系的 01421、01423、01424 合金. 美国、日本等工业发达国家对含 Sc 的 Al-Li 合金也作过大量

的研究^[5-7]. 但到目前为止, 有关含 Sc 的 Al-Li 合金腐蚀行为的研究很少见报道^[8-12]. 为此, 本文着重研究含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金在不同时效状态下的腐蚀行为, 并初步探讨了其腐蚀机理.

1 实验方法

实验合金的名义成分为 Al-3.5Cu-1.5Li-0.22(Sc + Zr) (mass, %). 样品尺寸为 20 mm × 30 mm × 2.3 mm. 样品经过 525℃/60 min 固溶水淬后于不同时效温度和时间进行处理, 具体时效制度见表 1. 时效处理后的样品经砂纸打磨、金刚石研磨膏抛光, 无水乙醇除油、蒸馏水清洗后干燥 24 h 待用. 极化曲线测试在 Solartron 1287 电化学测试仪上进行, 采用铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SEC) 作参比电极, 溶液体系采用 EXCO 溶液, 实验温度保持在 25℃ 左右.

Table 1 Ageing treatments of alloy

ageing treatments	130℃ /50 h	190℃ /5 h	160℃ /24 h	160℃ /40 h	160℃ /50 h
remark	T-LA	T-HA	T-UA	T-PA	T-OA

收稿日期: 2006-08-04 初稿; 2006-11-30 修改稿

作者简介: 李运春 (1983 -), 男, 硕士研究生, 研究方向为铝锂合金性能研究

Tel: 0731 - 8830933 E-mail: liyunchun123@163.com

晶间腐蚀实验 (IGC) 根据 GB/T7998-2005 标准^[13] 进行, 腐蚀介质为浓度 0.5 mol/L NaCl + 0.1 mol/L HCl 的溶液, 溶液体积与试样面积比为 0.5 L/dm², 实验温度保持在 (35 ± 2) °C, 浸泡时间为 24h. 腐蚀样品经 30% HNO₃ 溶液浸泡, 蒸馏水冲洗后吹干, 截取其横截面, 制成金相试样, 在金相显微镜下观察其横截面点蚀和晶间腐蚀情况.

剥落腐蚀按 ASTM G34-2001 标准^[14] 进行, 腐蚀介质为 EXCO 溶液 (4 mol/L NaCl + 0.1 mol/L HNO₃ + 0.5 mol/L KNO₃), 溶液体积与试样面积比为 1.5 L/dm², 实验温度保持在 (25 ± 1) °C, 间断观察腐蚀样品腐蚀情况, 并采用数码相机拍摄样品腐蚀后表面及洗去腐蚀产物后的宏观形貌. 对照 ASTM G34-2001 标准, 对腐蚀试样进行评级. 评级代号: N—轻微均匀腐蚀; P—点蚀; EA→EB→EC→ED 代表剥落腐蚀逐渐加重.

透射电镜样品经机械预减薄后双喷穿孔而成, 电解液为硝酸: 甲醇 (体积比为 1: 3), 温度低于 -20 °C. 显微组织观察在 TECNAI G²20 电镜上进行, 加速电压为 200 kV.

试样经过 24 h 腐蚀后, 从表面收集到的粉末状腐蚀产物, 在日本理学 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪上进行分析测试, 实验条件: Cu-Kα 辐射, 加速电压 36 kV, 电流 28 mA, 石墨单色器.

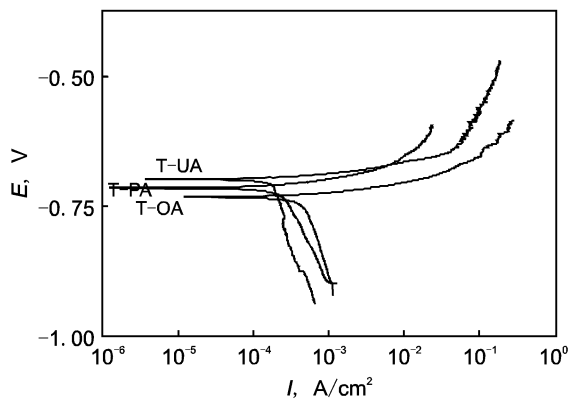


Fig. 1 Polarization curves of alloys aged at different temperatures

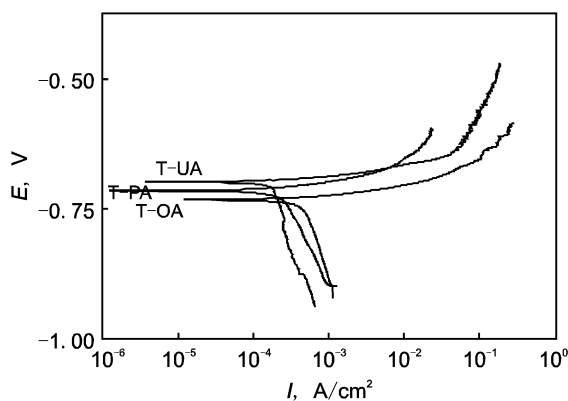


Fig. 2 Polarization curves of alloys aged for different time

Table 2 Corrosion parameters of alloys after different ageing treatments

ageing treatments	corrosion potencial E_{corr} , V	corrosion current $I_{corr} \times 10^{-4}$, A/cm ²	corrosion rate V_{corr} , mm/a
T-LA	-0.70224	1.7692	1.9324
T-PA	-0.71339	2.2559	2.4639
T-HA	-0.71549	3.1801	3.4733
T-UA	-0.69924	1.7079	1.8653
T-OA	-0.73117	4.4268	4.8349

Table 3 Intergranular corrosion depth of alloys after different ageing treatments

heat treatment	T-LA	T-PA	T-HA	T-UA	T-OA
maximum depth, μm	84.04	100.18	138.08	88.80	137.50

2 实验结果

2.1 不同时效制度下合金的极化曲线

不同时效温度 (130 °C、160 °C、190 °C) 峰时效态的合金和 160 °C 下时效不同时间的合金在 EXCO 溶液中的极化曲线分别如图 1 和图 2 所示. 通过分析极化曲线所测得的电化学腐蚀参数列于表 2. 由图 1 和表 2 可以看出, 随着时效温度的提高, 合金的自腐蚀电位逐渐负移, 合金的自腐蚀电流也增大, 表明合金的腐蚀倾向增加; 合金的腐蚀速率随着时效温度的升高而增大. 这说明不同温度峰时效态的合金的腐蚀敏感性从大到小的规律: 190 °C/5 h > 160 °C/40 h > 130 °C/50 h. 由图 2 和表 2 可以看出, 合金在 160 °C 下时效, 随着时效时间的延长, 合金腐蚀性能表现出和时效温度升高相同的趋势, 即自腐蚀电位负移, 合金自腐蚀电流逐渐增大, 表明合金的腐蚀倾向增加; 合金的腐蚀速度随着时效时间的延长而增加, 这说明 160 °C 下时效不同时间的合金的腐蚀敏感性从大到小的规律为: 过时效 > 峰时效 > 欠时效.

2.2 时效对合金晶间腐蚀行为的影响

图 3 是合金晶间腐蚀后各时效状态的剖面组织. 由图 3 可以看出, 样品都已经发生明显的晶间腐蚀, 且随着时效温度的升高, 晶间腐蚀深度递增 (图 3a、b、c). 随着时效时间的延长, 实验合金也表现出腐蚀倾向增加的趋势 (图 3b、d、e). 通过测量各个时效状态样品晶间腐蚀深度, 结果见表 3. 结合图 3 和表 3 可以评定, 不同温度峰时效态的合金的腐蚀敏感性从大到小的规律为: 190 °C/5 h > 160 °C/40 h > 130 °C/50 h; 160 °C 下时效不同时间的合金的腐蚀敏感性从大到小的规律为: 过时效 > 峰时效 > 欠时效.

2.3 时效对合金剥落腐蚀行为的影响

不同时效温度下峰时效态合金在 EXCO 溶液中腐蚀的发展过程是不一样的 (图 4). 130 °C 时效 50 h 的合金在浸泡初期只出现孔蚀特征 (图 4a), 浸泡 35 h 后才开始出现“鼓泡”的剥落腐蚀特征 (图 4b); 160 °C 时效 40 h 的合金浸泡 12 h

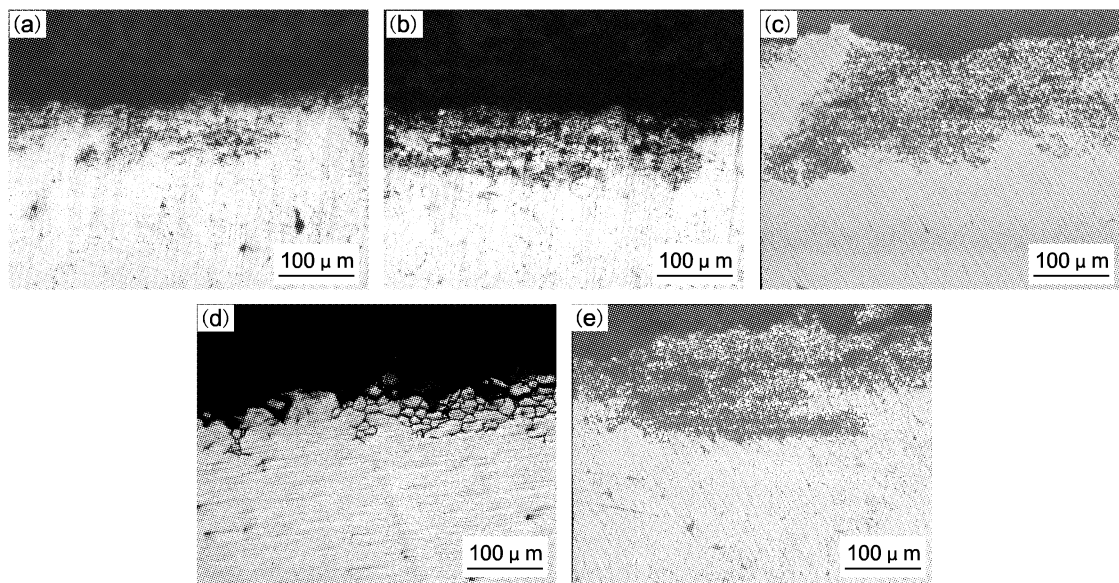


Fig. 3 Optical microstructures of intergranular corrosion of alloys aged at different temperatures
(a) T-LA, (b) T-PA, (c) T-HA, (d) T-UA, (e) T-OA

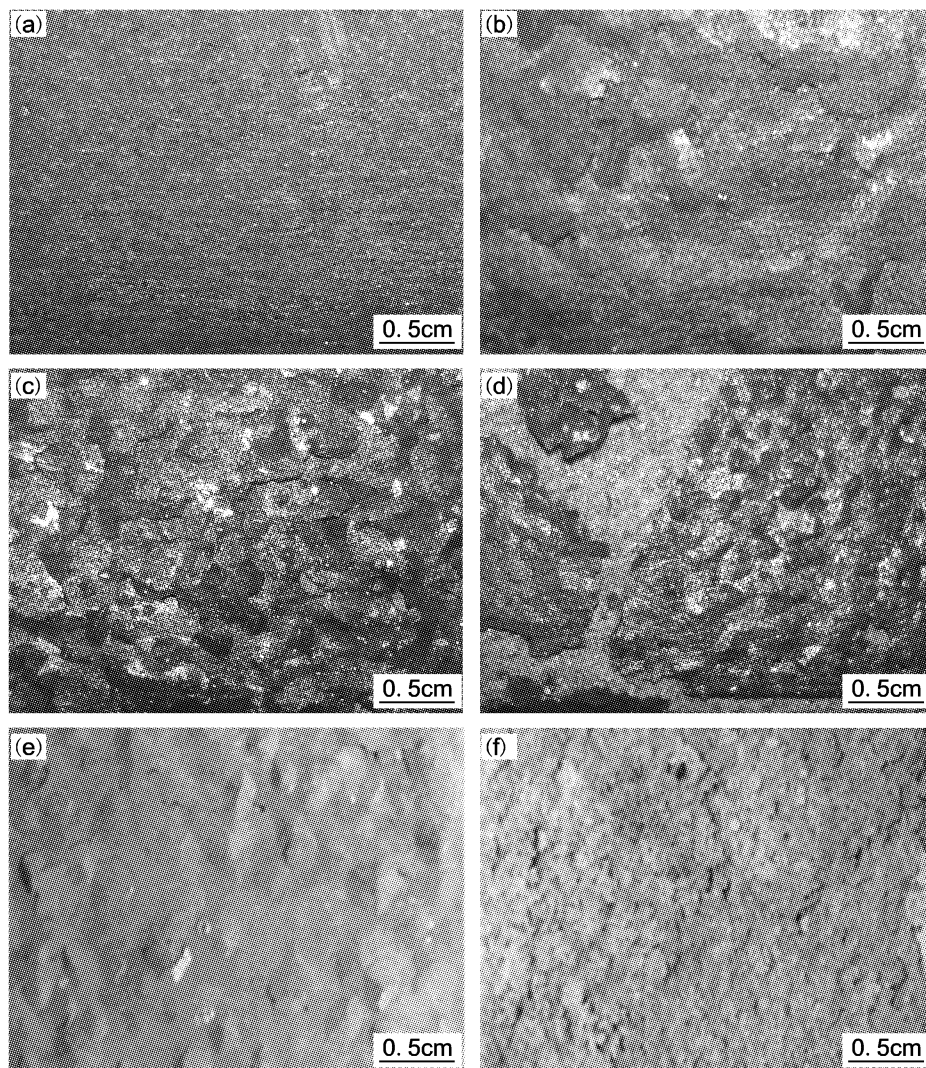


Fig. 4 Representative corrosion morphology of alloys in EXCO solution
(a) T-LA, immersed for 12 h, (b) T-LA, 35 h, (c) T-PA, 24 h, (d) T-HA, 24 h, (e) T-UA, 24 h, (f) T-OA, 24 h

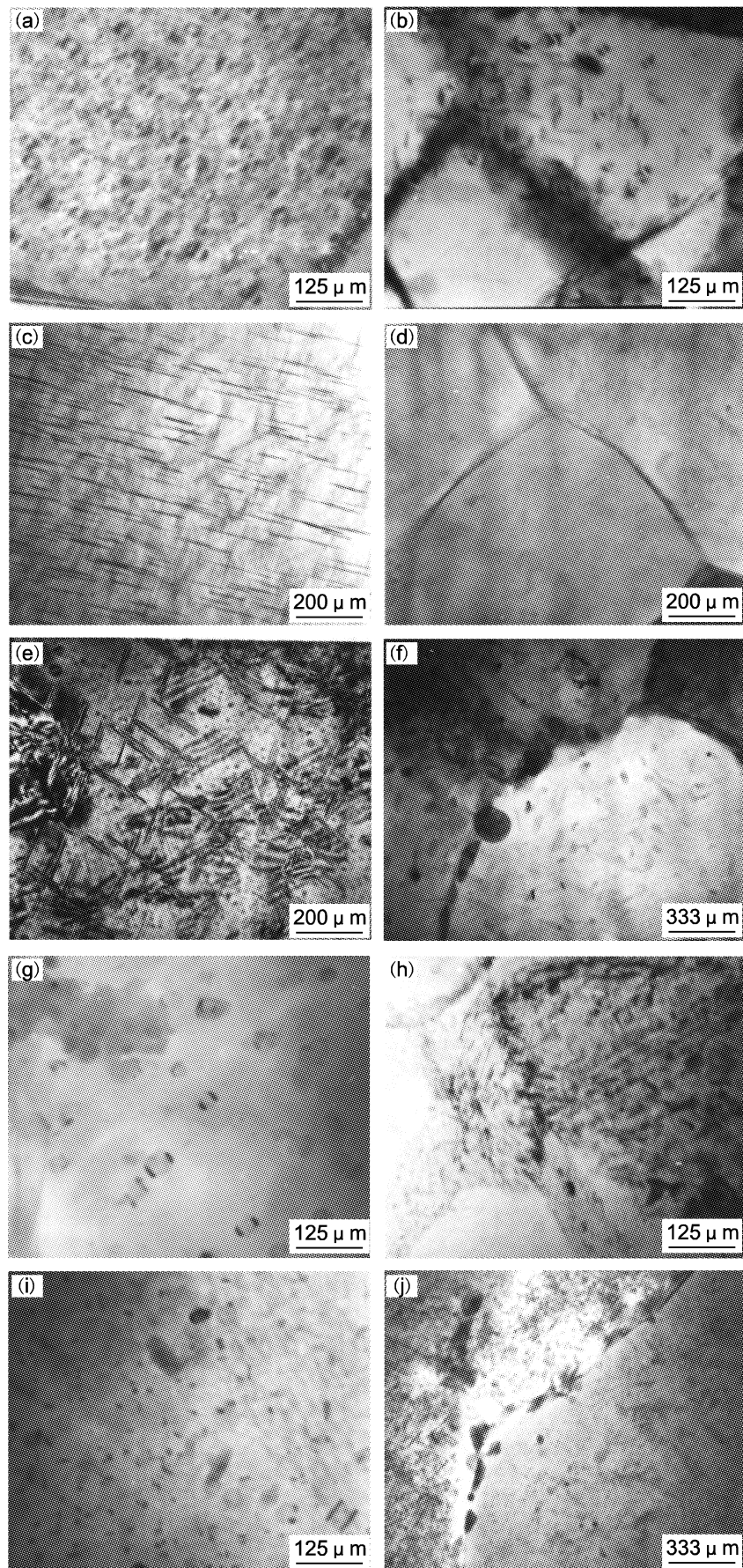


Fig. 5 TEM microstructures of alloys aged by different conditions (a, b) T-LA, (c, d) T-PA, (e, f) T-HA, (g, h) T-UA, (i, j) T-OA

Table 4 Exfoliation corrosion ratings of alloys

ageing treatment	T-LA	T-PA	T-HA	T-UA	T-OA
exfoliation corrosion ratings	P	EB	EC	EA	EC

后就出现“鼓泡”的剥落腐蚀特征,浸泡 24 h 后发生了明显的剥落腐蚀(图 4c);190℃时效 5 h 的合金浸泡 8 h 后就出现“鼓泡”,浸泡 24 h 后发生了明显的剥落腐蚀,且腐蚀最严重处已经发生了表层剥离现象(图 4d)。

时效温度为 160℃时,时效不同时间的合金在 EXCO 溶液中浸泡 24 h,样品表面宏观形貌如图 4c,图 4e 和图 4f 所示。通过肉眼观察可以看出,在 EXCO 溶液中浸泡腐蚀,欠时效状态样品表现为点状腐蚀,出现“鼓泡”、“起皮”等明显剥落腐蚀特征(图 4e),峰时效的样品表层已经开裂,并且有轻微剥落现象,反映其剥落腐蚀程度比欠时效状态的严重(图 4c);与峰时效比较,过时效状态样品的剥落腐蚀程度则显得较为严重,样品表层严重剥落,露出了表层下的腐蚀产物和新表面(图 4f)。按照 ASTM G34-2001 评级标准对各试样清除腐蚀产物前后的表面进行评级,结果见表 4。

结合图 4 和表 4 可以评定,不同时效温度峰时效态合金的腐蚀敏感性从大到小的规律为:190℃/5 h > 160℃/40 h > 130℃/50 h;160℃时效不同时间的合金的腐蚀敏感性从大到小的规律为:过时效 > 峰时效 > 欠时效。这与前述晶间腐蚀的腐蚀趋势一致。

2.4 时效对合金 TEM 组织的影响

不同时效状态合金的 TEM 显微组织如图 5 所示。由图 5 可见, T_1 相是合金中的主要沉淀强化相,不同时效状态的合金均有 T_1 相析出,但其分布和形貌不同。低温峰时效(130℃/50 h)的合金, T_1 相较粗且短,数量不多(图 5a、b);高温峰时效(190℃/5 h)的合金, T_1 相粗大,并且有大量晶界平衡相析出(图 5e、f);160℃峰时效态(160℃/40 h),合金析出大量细小弥散分布的 T_1 相,晶界未见平衡相析出(图 5c、d);160℃欠时效态(160℃/24 h),合金仅在晶界处析出少量 T_1 相,晶内比较干净(图 5g、h);160℃过时效态(160℃/50 h),合金 T_1 相较粗大,且晶界析出粗大平衡相,PFZ 也较宽(图 5i、j)。此外,在合金各时效状态的电镜照片中还发现了一种呈双叶花瓣状、鱼眼形与基体共格的第二相粒子(图 5b),参考相关文献分析^[15-17],该粒子为 $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ 或者 $\delta'/Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ 复合相,且随着时效时间的延长未见明显粗化。

3 分析与讨论

实验合金的时效是过饱和固溶体的脱溶分解过程,脱溶分解是个扩散过程,与时效温度和时效时间密切相关。时效温度和时效时间不同,合金中脱溶相的数量、形貌、分布也不同,从而引起合金腐蚀行为的变化。魏修宇^[9]等人测定了 2195Al-Li 合金中 T_1 相和 PFZ 在晶间腐蚀介质中的开路电位分别为 -0.77 V 和 -0.78 V,它们都明显低于 $\alpha(Al)$ 基体的开路电位(约 -0.62 V),因此,在上述腐蚀性介质中, T_1 相和 PFZ 都可以作为阳极相,与 $\alpha(Al)$ 固溶基体构成腐蚀微

电池,在腐蚀过程中溶解。实验合金低温或短时效,合金中 T_1 相析出少,晶界也干净,其腐蚀性能较好;时效温度升高或时效时间延长,合金中析出的 T_1 相逐渐增多增粗,合金的局部腐蚀敏感性逐渐增大;高温时效或过时效时,不仅 T_1 相较粗大,而且晶界处出现较宽的 PFZ,使合金的腐蚀性能进一步下降。

在描述 Al-Cu-Li 系合金以晶间腐蚀为特征的腐蚀机理时,存在两种基本观点^[18]。一种观点认为:聚集在晶界处的活化相,如 Al-Li 合金晶界、亚晶界上 T_1 等富 Cu 相的优先溶解^[19,20]是导致晶间腐蚀的主要原因;另一种观点则认为:晶界处的 PFZ 或临近晶界的贫铜带的优先溶解^[21]是引起晶间腐蚀的主要因素。本实验合金在腐蚀初期, T_1 相中高化学活性元素 Li 优先被化学溶解,然后剩余组元(具有 Al_2Cu 的原子配比)电位变正,促进 PFZ 的阳极溶解,PFZ 溶解到一定程度后,新的 T_1 相又暴露在 EXCO 溶液中接着进行溶解。这个过程反复进行, T_1 相和 PFZ 在腐蚀过程中相继作为阳极相而溶解,其中主要是铝的溶解,同时孤立的 Cu 也溶入溶液,生成 Cu^{2+} 离子,由于 Cu 的氧化还原电位值较正,所以在铝表面的阴极区位置还原二次析出,使试样表面在腐蚀初期呈现红色^[22],Cu 的还原又进一步促进合金腐蚀,导致腐蚀趋势比峰时效时增加。

为了进一步验证实验合金腐蚀行为的特点,我们进行了 X 射线衍射物相分析。收集样品(160℃过时效态)表面开裂剥落粉化的腐蚀产物,用肉眼可以分辨为红色粉末状,对该红色粉末状腐蚀产物进行 X 射线物相分析(图 6)。从图 6 可知,X 射线衍射谱中除铝基体的四个特征峰外,还存在 Cu 的三个衍射峰,且所对应的衍射峰强度都不弱,没有观察到 T_1 相的衍射峰,而腐蚀前的透射电镜照片中则可以观察到 T_1 相。这表明了 T_1 相在合金腐蚀过程中发生了分解。

实验观察到的剥落腐蚀实质上也是晶间腐蚀的特殊表现,其腐蚀特征表现为沿晶界发展,在峰值时效和过时效状态下,合金晶界及亚晶界上分布着大量的 T_1 相,在 T_1 相的附近出现 PFZ,形成了沿晶界腐蚀发展的通道,当在晶界处所产生的腐蚀产物发生体积膨胀,对周围晶粒产生楔形应力,使其剥离合金表面,即发生剥落腐蚀。因此,对于不同时效状态,剥落腐蚀与晶间腐蚀的规律一致。

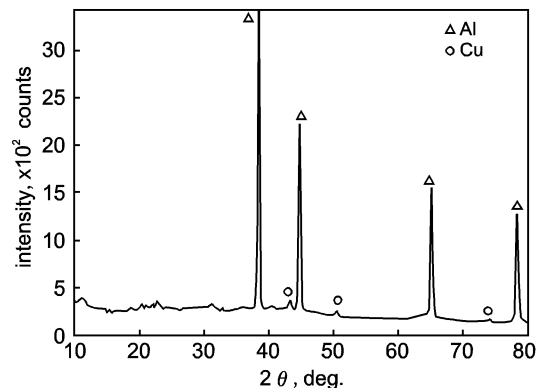


Fig. 6 XRD pattern of alloy after exfoliation corrosion

4 结论

1. 在不同时效温度下,峰时效态含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀倾向随着时效温度的升高而增加,合金的抗腐蚀能力由大到小顺序为:130℃/50 h > 160℃/40 h > 190℃/5 h.

2. 在 160℃ 下时效,含 Sc 的 Al-Cu-Li-Zr 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀倾向随着时效时间的延长而增加,合金的抗腐蚀能力由大到小顺序为:欠时效 > 峰时效 > 过时效.

3. T_1 相和 PFZ 是引起合金腐蚀敏感性的主要因素. 低温或短时效,合金中 T_1 相析出少,晶界也干净;随时效温度升高或时效时间延长,合金中析出的 T_1 相逐渐增多,合金的局部腐蚀敏感性逐渐增大;高温时效或过时效时,不仅 T_1 相较粗大,而且晶界处出现较宽的 PFZ,使合金的腐蚀性能进一步下降.

参考文献:

- [1] 谭澄宇,郑子樵,潘颖,等. 剥落腐蚀对铝锂合金力学性能的影响[A]. 铝锂合金. 郑子樵主编,第二届全国铝锂合金研讨会论文集[C]. 长沙:中南工业大学出版社,1993. 154.
- [2] 何立宇,张晓博,孙秋霞,等. Cu 及热处理制度对 Al-Mg-Si 系合金晶间腐蚀敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 231.
- [3] 杜洪增,徐建新,刘奇才. 新时效制度处理的 2024 铝合金耐腐蚀性能的研究[J]. 中国民航学院学报, 1999, 17(6): 1.
- [4] 李荻,左尚志,郭宝兰. LY12 铝合金剥蚀行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 203.
- [5] 何代惠,蒋呐. 俄罗斯的铝锂合金工业[J]. 铝加工, 1999, 22(2): 48.
- [6] Kraner L S, Tack W, T, Fernankes MT. Scandium in aluminum alloys [J]. Advantaged Materal Proccession, 1997, (10): 23.
- [7] 邱惠中,吴志红. 国外航天材料的新进展[J]. 宇航材料工艺, 1997, 27(4): 5.
- [8] 张万明,张匀,胡壮麒,等. Al-Li 合金中金属间相的电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3): 197.
- [9] 魏修宇,谭澄宇,郑子樵,等. 时效对 2195 铝锂合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1196.
- [10] Grimes R, Cornish A J, Miller W S, et al. Aluminium-lithium based alloys for aerospace application [J]. Metals and Materials, 1985, 1(6): 357.
- [11] Lavernia E J, Grand N J. Aluminum - lithium alloys [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(5): 1521.
- [12] 张匀,朱自勇,王致富,等. 铝锂合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(2): 180.
- [13] GB/T7998 - 2005. Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2 and 7 series aluminium alloys[S].
- [14] ASTM G34 - 2001. Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2 and 7 series aluminium alloys[S].
- [15] Iwamura S, Nakayama M, Miura Y. Coherency between Al₃Sc precipitate and the matrix in Al alloys containing Sc[J]. Materials Science Forum, 2002, (396 - 402): 1151.
- [16] Parker B A, Zhou Z F, Nolle P. The effect of small additions of scandium on the properties of aluminum alloys [J]. Materials Science, 1995, (30): 452.
- [17] 罗兵辉,柏振海,等. 微量 Sc 和 Zr 对铝锂合金微观结构和阻尼性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 725.
- [18] Kertz J E, Gouma P I, Buchheit R G. Localized corrosion susceptibility of Al-Cu-Li-Mg-Zn alloy AF/C458 due to interrupted quenching from solutionizing temperatures [J]. Metal Materials Transaction A, 2001, 32, (10): 2561.
- [19] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Electrochemical behavior of the T₁ (Al₂CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2% Li-3% Cu alloys [J]. Corrosion, 1994, 50, (2): 120.
- [20] Kumai C, Kusinski J, Thomas G. Influence of aging at 200 °C on the corrosion resistance of Al-Li-Cu alloy [J]. Corrosion, 1989, 45, (4): 294.
- [21] Wall F D, Stoner G E. The evaluation of the critical electrochemical potentials influencing environmentally assisted cracking of Al-Li-Cu alloys in selected environments [J]. Corrosion Science, 1997, 39, (5): 835.
- [22] 朱祖芳. 有色金属耐腐蚀性及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1995. 18.