

文章编号: 1000-6893(2000)S0-0S53-05

LY12CZ 铝合金型材的腐蚀动力学统计规律研究 及日历寿命预测方法探讨

胡艳玲, 李 荻, 郭宝兰

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

STATISTICAL STUDY OF CORROSION DYNAMICS LAW AND METHOD TO
PREDICT CALENDAR LIFE FOR LY12CZ ALUMINUM ALLOY

HU Yan-ling, LI Di, GUO Bao-lan

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

摘 要: 以周期浸泡试验作为加速腐蚀试验, 以最大腐蚀深度作为腐蚀损伤衡量指标, 研究了 LY12CZ 铝合金型材腐蚀的统计规律和动力学规律。结果发现: LY12CZ 铝合金型材的最大腐蚀深度符合 Gumbel 统计规律; 对于一定的面积(一定的失效概率), 最大腐蚀深度随时间变化的动力学曲线为 S 形曲线, 必须分为点蚀阶段(Sigmoidal(Boltzman)曲线)、剥蚀阶段(直线)两部分进行拟合。在此基础上, 提出了根据研究对象的面积、腐蚀损伤容限、周期浸泡试验的加速系数及最大腐蚀深度、面积、腐蚀时间的之间函数关系式预测外场的日历寿命的方法。

关键词: 铝合金; 腐蚀; 统计分析; 动力学规律; 寿命预测

中图分类号: TG171; V252 **文献标识码:** A

Abstract: In this article, alternate immersion tests were applied to bare 2024T3 alloy. Maximum corrosion depth was measured to evaluate the severity of corrosion. Since localized corrosion is a stochastic phenomenon, a statistic method was also used to deal with the data. The results showed that the maximum corrosion depth was consistent with the Gumbel distribution law. For certain area of the specimen, the dynamic variation curve of the maximum corrosion depth vs the test period must be divided into two stages to treat the data, i. e. pitting (sigmoidal curve) and exfoliation (line), in order to make the simulation. The relationship among the maximum depth, the area and the test time was established. A new life prediction method for natural environmental service was proposed: according to the area of the object, the corrosion loss allowance, accelerated coefficient of alternate immersion test and the above function, the life of bare LY12CZ aluminum alloy can be predicted.

Key words: aluminum alloy; corrosion; statistic analysis; dynamics law; life prediction

LY12CZ 铝合金型材是一种飞机主体结构材料, 在军用飞机上应用得非常广泛。军用飞机结构的主要承力件, 包括中央翼大梁、对接型材、油箱舱桁条、中央翼和外翼长桁等, 均由这种型材加工而成。LY12CZ 铝合金型材作为一种飞机结构件材料, 其腐蚀最为严重, 且不易拆换, 所以它的日历寿命是军用飞机日历寿命研究中的重点。

一般来说, 进行日历寿命的研究, 首先要对研究对象的腐蚀动力学有所了解。而 LY12CZ 铝合金型材的腐蚀历程复杂, 历经了点蚀、晶间腐蚀、剥蚀 3 个阶段, 其完整的腐蚀动力学规律不明。为

了更准确地预测军用飞机的日历寿命, 保证军用飞机飞行的安全和维修的经济性, 就必须对 LY12CZ 铝合金型材的腐蚀动力学规律进行研究。

最大腐蚀深度直接决定了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。本文也采用最大腐蚀深度作为腐蚀损伤的衡量指标, 试图建立以最大腐蚀深度表征的腐蚀动力学规律。另外, 从 LY12CZ 铝合金型材的腐蚀特点来看, LY12CZ 铝合金型材发生的是局部腐蚀, 腐蚀的发生具有随机性, 试样上不同部位的腐蚀状况有较大差异。因此本文采用统计的方法分析处理数据, 以获得尽可能反映真实腐蚀状况的最大腐蚀深度的数值。

1 实验方法

实验所用的材料为 LY12CZ XC211-21 铝合金裸型材。将试样按以下过程进行预处理: 分割 除油 打磨 封样 试样编号 除油 去离子水 冲洗 干燥。试样封样后留出 40mm × 60mm 的实验面。然后对试样进行周期浸泡加速腐蚀试验。

周期浸泡试验的腐蚀环境谱如图 1 所示。周期浸泡试验中的腐蚀溶液为 5%NaCl+ 0.5% (NH₄)₂SO₄ 溶液, 溶液 pH 值保持在 4~6 之间。

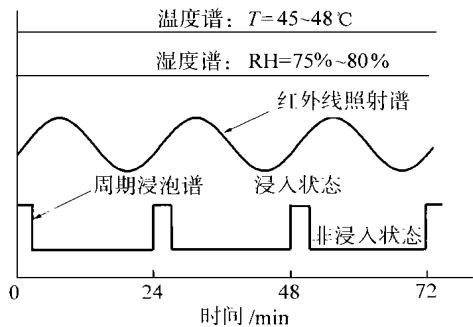


图 1 周期浸泡试验的腐蚀环境谱示意图

周期浸泡试验结束后, 沿垂直于试样表面的方向随机截取若干个 13.3mm 长的腐蚀区域, 用环氧树脂封闭试样。然后制成金相试样。以试样的未腐蚀面即非实验面作为基准面, 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。腐蚀深度是指包括点蚀、晶间腐蚀、和剥蚀在内的总深度。

2 试验结果与讨论

2.1 最大腐蚀深度的统计研究

以往的研究表明, 高强铝合金点蚀的最大腐蚀深度服从 Gumbel 分布^[1], 剥蚀的最大腐蚀深度服从正态分布^[2]。LY12CZ 铝合金的腐蚀历经了点蚀、晶间腐蚀、剥蚀, 它的最大腐蚀深度服从什么分布呢? 以周浸 28d 的试样为对象, 进行统计规律的研究。表 1 是 54 个平行小试样的最大腐蚀深度的数值, 每个小试样的面积为 3.33mm × 13.3mm。

将表 1 中的 54 个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 D₁, 第 54 号是数值最大的测量值 D₅₄。若第 i 号的测量值为 D_i, 按式(1)^[3]计算统计概率 P_i:

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

表 1 LY12CZ 铝合金型材的最大腐蚀深度值 (周期浸泡 28d)

序号	最大腐蚀深度 D/Lm	序号	最大腐蚀深度 D/Lm	序号	最大腐蚀深度 D/Lm	序号	最大腐蚀深度 D/Lm
1	0.360	15	0.480	29	0.512	43	0.580
2	0.360	16	0.480	30	0.512	44	0.584
3	0.400	17	0.496	31	0.520	45	0.600
4	0.400	18	0.496	32	0.520	46	0.600
5	0.416	19	0.500	33	0.520	47	0.600
6	0.416	20	0.500	34	0.520	48	0.656
7	0.440	21	0.500	35	0.520	49	0.660
8	0.440	22	0.500	36	0.540	50	0.660
9	0.440	23	0.500	37	0.544	51	0.680
10	0.440	24	0.500	38	0.544	52	0.696
11	0.456	25	0.500	39	0.560	53	0.760
12	0.460	26	0.500	40	0.560	54	0.780
13	0.480	27	0.504	41	0.580		
14	0.480	28	0.504	42	0.580		

若最大腐蚀深度服从 Gumbel 分布, 则有

$$\ln \left[\ln \frac{1}{P(D - d_m)} \right] = - \frac{d_m}{D} + \frac{D_m}{D} \quad (2)$$

其中: D 为统计参量, 表示所有蚀孔深度的平均值。所以 $\ln \left[\ln \frac{1}{P(D - d_m)} \right]$ 应与 d_m 成线性关系。若腐蚀深度服从正态分布, 则其累积概率 P(D - d_m) 与 d_m 在正态概率纸上的描点应具有很好的直线关系。由此, 可以作出最大腐蚀深度 d_m 的 Gumbel 分布检验图和正态分布检验图。如图 2 和图 3 所示。

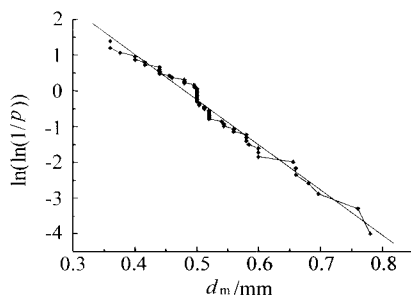


图 2 最大腐蚀深度 d_m 的 Gumbel 分布检验图 (LY12CZ 铝合金裸型材周浸 28d)

在图 2、图 3 中, 描点的拟合直线相关系数 R 分别为 0.98869 和 0.97326, 两图的描点均为高度线性相关。可见 LY12CZ 铝合金裸型材的最大腐蚀深度既服从 Gumbel 分布, 也可以用正态分布表示, 这可能是因为周浸 28d 的试样的腐蚀形态是点蚀、剥蚀的混合状态, 故两种分布均能适

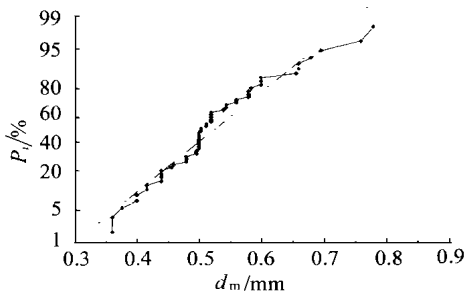


图3 最大腐蚀深度 d_m 的正态分布检验图
(LY12CZ 铝合金裸型材周浸 28d)

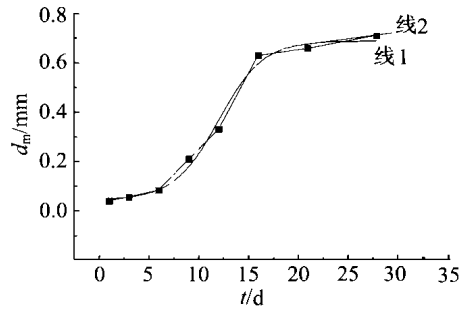


图5 以最大腐蚀深度 d_m 表征的腐蚀动力学图
(LY12CZ 铝合金裸型材周期浸泡试验)

合。但图2的线性相关系数更高,且周期浸泡试验和外场曝晒试验表明:铝合金的腐蚀以点蚀为主,局部的剥蚀是在点蚀的基础上发展而来的;另外,Gumbel分布有着更广泛的应用性。所以在以下的动力学分析中均采用Gumbel分布进行数据的统计处理。

2.2 以最大腐蚀深度表征的腐蚀动力学

根据上面对最大腐蚀深度的统计研究,将周浸试验1, 3, 6, 9, 12, 16, 21, 28d最大腐蚀深度值的描点均按Gumbel分布处理,画在同一个图上,如图4所示。

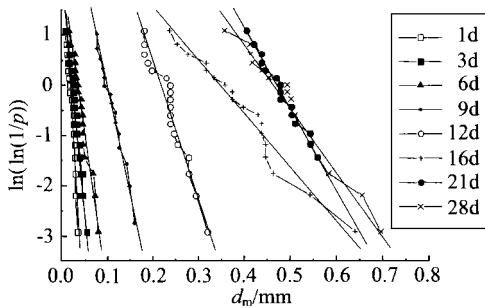


图4 不同腐蚀周期的最大腐蚀深度的Gumbel分布检验图(LY12CZ 铝合金裸型材周期浸泡试验)

对图4中的每个周期的描点分别进行最小二乘法直线回归拟合,拟合直线的表达式为

$$\ln \left[\ln \frac{1}{P(D - d_m)} \right] = A + B d_m \quad (3)$$

其中: A 代表回归直线截距; B 为回归直线斜率; R 为相关系数; D 代表最大腐蚀深度的随机变量。与式(2)比较可知

$$A = \frac{D_m}{D}, \quad B = -\frac{1}{D}$$

取累积概率 $P = 0.95$, 做不同周期的最大腐蚀深度的描点图,如图5所示。

从图5可以看出,第1天到第19天为点蚀阶段,可按Sigmoidal (Boltzman)曲线进行拟合,拟合曲线为line 1。这是因为最大腐蚀深度随时间

的变化曲线为S型曲线, Sigmoidal (Boltzman)曲线可较好的反映这种趋势。但是,如果完全按Sigmoidal (Boltzman)曲线拟合,当时间趋向无穷大时,最大腐蚀深度趋向于常数,这与实际不符。第19天以后,是剥蚀的萌生、发展阶段,本文试验点较少,但根据谢伟杰的试验结果^[2]和国家自然科学基金“八五”有色金属大气腐蚀数据^[4], LY12CZ铝合金剥蚀的腐蚀速率为一定值。所以这里假设腐蚀深度随时间线性发展,拟合曲线为line 2。从图5中可以看到,两条拟合曲线拟合较好,且过渡平滑,能够反映腐蚀发展的动力学趋势。其腐蚀动力学函数关系式为

$$d_m = \frac{-0.64032}{1 + \exp \left[\frac{t - 11.985}{2.2335} \right]} + 0.68537 \quad (t < 19d) \quad (4a)$$

$$d_m = 5.0277 \times 10^{-3} t + 0.56737 \quad (t > 19d) \quad (4b)$$

腐蚀动力学的研究表明,在一定的累积概率下,最大腐蚀深度随时间的变化曲线必须分段拟合。这是由LY12CZ型材的金相组织和腐蚀机理所决定的。LY12CZ铝合金型材有着较强的沿轧制方向的晶粒变形与取向,且在晶界有强化相析出并产生无沉淀带,因而能够形成沿轧制方向、沿晶界的阳极优先溶解通道。在点蚀阶段,由于闭塞电池自催化作用,腐蚀速率随时间增大,最大腐蚀深度随时间增长很快,如果按幂函数拟合的话,幂函数指数约为3;但达到一定的腐蚀深度时,腐蚀便开始优先沿平行于表面的阳极溶解通道发展,形成晶间腐蚀和剥蚀,此时沿深度方向的腐蚀速率减慢,出现最大腐蚀深度随时间变化的拐点。

2.3 根据腐蚀动力学进行日历寿命预测

从腐蚀动力学的研究可知,每个周期的最大腐蚀深度均符合式(3)。从图4可知,最大腐蚀深度描点的拟合回归直线的截距和斜率 A 、 B 是随

时间变化的。只要能够建立 A, B 随时间变化的关系式, 就可以建立最大腐蚀深度与腐蚀时间、累积概率的函数关系式, 从而进行日历寿命的预测。

从点蚀最大腐蚀深度的 Gumbel 分布的标准式(2)可知, D, D_m 均是有明确意义的物理量, 即: 在点蚀阶段, D 代表平均腐蚀深度; D_m 代表概率最大的最大腐蚀深度。且有: $D = -1/B, D_m = -A/B$ 。所以, 下面试图找出 $B, -A/B$ 随时间变化的腐蚀动力学关系。

图 6 是回归系数 B 与腐蚀时间的对数的关系。由图 6 可看出, 试验点也明显分为 2 个阶段: 19d 以前的点较符合直线关系, 拟合的相关系数 R 为 0.99113; 19d 以后的拟合曲线近似为平行于 X 轴的直线。

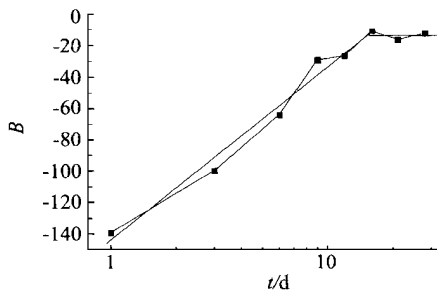


图 6 B 与腐蚀时间的关系图
(LY12CZ 铝合金裸型材周浸试验)

根据图 6 的拟合结果, 有:

(1) 当周浸腐蚀时间 $t < 19d$ 时, 为点蚀阶段, 有

$$B = M(t) = -144.09 + 110.40 \lg t \quad (5a)$$

(2) 当周浸腐蚀时间 $t > 19d$ 时, 为剥蚀阶段, 有

$$B = M(t) = -13.132 \quad (5b)$$

引入函数

$$K_1(t) = \frac{1}{1 + e^{(t-19) \times 10^6}}$$

$$K_2(t) = \frac{1}{1 + e^{(19-t) \times 10^6}}$$

则有:

$$K_1(t) = \begin{cases} 1 & (t < 19d) \\ 0 & (t > 19d) \end{cases}$$

$$K_2(t) = \begin{cases} 0 & (t < 19d) \\ 1 & (t > 19d) \end{cases}$$

利用 $K_1(t), K_2(t)$, 可将分段函数统一在一个函数关系式中

$$B = M(t) = (-144.09 + 110.40 \lg t) K_1(t) - 13.132 K_2(t) \quad (6)$$

图 7 是回归直线的截距 A 与回归系数 B 的比值- A/B 与时间的关系图。将图分为前后两段进行拟合: 0~19d, 用 Sigmoidal (Boltzman) 曲线进行拟合; 19d 后, 直线拟合。

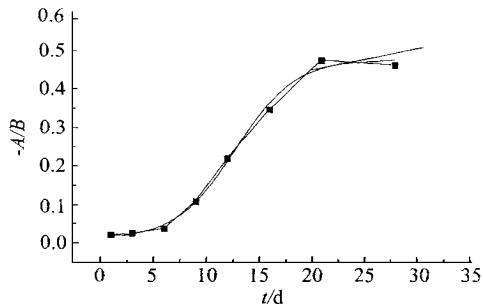


图 7 - A/B 与腐蚀时间的关系图
(LY12CZ 铝合金裸型材周浸试验)

由图 7 的拟合结果可知: 当 $t < 19d$ 时, 为点蚀阶段, 有

$$-\frac{A}{B} = N(t) = \frac{-0.47497}{1 + \exp\left[\frac{t - 12.787}{2.8316}\right]} + 0.47524 \quad (7a)$$

当 $t > 19d$ 时, 为剥蚀阶段, 有

$$-\frac{A}{B} = N(t) = 5.6592 \times 10^{-3} t + 0.331608 \quad (7b)$$

按照前面的方法, 将分段函数统一在一个函数关系式中, 有:

$$-\frac{A}{B} = N(t) = \left[\frac{-0.47497}{1 + \exp\left[\frac{t - 12.787}{2.8316}\right]} + 0.47524 \right] \times K_1(t) + (5.6592 \times 10^{-3} t + 0.331608) \times K_2(t) \quad (8)$$

综上所述, 将式(6)、式(8)代入式(3)有

$$\ln \left[\ln \frac{1}{P(D - d_m)} \right] = M(t)(d_m - N(t)) \quad (9)$$

对于面积为 $S(\text{mm}^2)$ 的预测对象, 因为^[5,6]

$$P = 1 - S_0/S$$

所以有

$$\ln \left[\ln \frac{1}{1 - S_0/S} \right] = M(t)(d_m - N(t)) \quad (10)$$

式中: $S_0 = 120\text{mm}^2$ 。

当 S 远远大于 S_0 时, 有

$$\ln \left[\frac{S_0}{S} \right] = M(t)(d_m - N(t)) \quad (11)$$

根据式(11), 只要知道预测对象的面积 S 、腐蚀损伤容限 d_m (即允许的最大腐蚀深度), 便可求出该面积的样本达到腐蚀损伤容限所需的时间

t, t 即该对象在周浸试验条件下的日历寿命。

通过计算周浸试验与大气曝晒环境的换算系数可以求得实际大气曝晒环境中的日历寿命。文献[4]表明, LY12CZ 铝合金型材在万宁曝晒 6 年后出现剥蚀; 而周浸试验表明: LY12CZ 铝合金型材出现剥蚀的时间大约是第 19 天。由此可以推算: 周浸腐蚀 3d 大约相当于外场曝晒 1 年。另外, J. De. Damborenea 的试验表明^[7], 表面尺寸为 $5\text{cm} \times 15\text{cm}$ 的 2024-T4 铝合金型材在 Txatxarramendi Island 的环境中曝晒 2 年后, 腐蚀深度达到 0.12mm; 对应于周浸试验, 其重现系数 $T = (5 \times 15) / (1.33 \times 0.9) = 60$, 累积概率 $P = 1 - 1/T = 98.3\%$, 由图 5 可知, 周浸试验达到 0.12mm 所需的腐蚀时间约为 6d, 外场曝晒时间(年)/周浸加速试验时间(d) = 1/3, 证实了前面的推算的合理性。

因此, 从周期浸泡试验推算得到的日历寿命(d) $\times 3$, 就得到实际曝晒环境下的日历寿命(a)。

当然实际飞机结构材料所处的小环境比曝晒环境更为恶劣和复杂, 而目前还缺乏足够的数据进行周期浸泡试验与飞机小环境之间的时间换算。如果知道了飞机内部结构件的尺寸、发生剥蚀的起始时间、足够数量的腐蚀坑的深度及腐蚀时间, 就不难推导出加速试验与飞机小环境间的换算关系。

由于缺乏外场数据, 这里尚不能用以上数学模型对飞机的日历寿命进行预测和验证。同时, 飞机腐蚀是一个比大气曝晒试验更为复杂的过程, 它往往伴有力学因素, 缝隙造成的氧浓度差, 不同金属接触造成的电偶腐蚀等的加速作用, 这些都是现在周期浸泡试验和大气曝晒试验中忽略了

的。因此, 就目前来说, 本文提出的寿命预测方法还是一种基于数理统计方法和 LY12CZ 铝合金裸型材腐蚀规律的、简化了的方法, 怎样应用于飞机日历寿命的实际预测还有待于做进一步的工作。

参 考 文 献

- [1] 任和, 冯元生, 王琛. 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.
- [2] 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.
- [3] 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. 25 ~ 41.
- [4] 王云, 甘株. 有色金属大气腐蚀数据积累及规律研究[Z]. 国家自然科学基金重大项目, 材料自然环境腐蚀“八五”研究工作总结资料. 1996.
- [5] 刘东宁. 用概率极值统计法预测分馏塔最大点蚀深度寿命[J]. 腐蚀与防护, 1990, 11(5): 262 ~ 264.
- [6] 张九渊, 洪明庚, 卢建树, 等. 孔蚀统计规律的对比研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 14(2): 161 ~ 167.
- [7] Damborenea J D, Conde A. Comparison of accelerated and atmospheric exposure tests for corrosion of aluminum alloys[J]. British Corrosion Journal, 1995, 30(4): 292 ~ 296.

作者简介:



胡艳玲 女, 1974 年生, 1999 年毕业于北京航空航天大学材料科学与工程系, 获工学硕士学位, 其学位论文被评为校优秀论文。现任厦门大学化学化工学院材料系助教。联系电话: (0592)2182441。

李荻、郭宝兰简介见本期第 47 页。