

文章编号:1673-9981(2007)02-0113-05

应力作用下 1420Al-Li 合金的腐蚀行为研究*

陈文敬, 李劲风, 赵旭山, 任文达, 郑子樵

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱,并结合 SEM图,研究恒应力作用下 1420Al-Li 合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为.结果表明:随着应力增加,材料的腐蚀加剧;合金主要腐蚀类型为孔蚀,这是由于合金的主要时效强化相为 δ' 相(Al_3Li),它作为阳极相均匀弥散分布在基体中,晶界处仅有少量的 $S(Al_2MgLi)$ 相.

关键词: 1420Al-Li 合金; 动电位极化; 电化学阻抗谱; 恒应力

中图分类号: TG174.3; O646

文献标识码: A

1420Al-Li 合金是前苏联于 20 世纪 60 年代研制的中强超轻合金,具有密度低、比强度和比刚度及弹性模量高、焊接性能、抗腐蚀和低温性能优良等特点^[1-4],是一种极具发展前途的结构材料,在航空、航天、兵器、能源等领域中有广阔的应用前景.随着航空航天技术的不断发展,航空材料在力学和环境因素的交互作用下,可能会发生腐蚀而导致灾难性的事故.因此,对 1420Al-Li 合金抗应力腐蚀性能的要求也越来越高.1420 Al-Li 合金属于可热处理强化合金,通过调整热处理工艺可明显改善其性能^[5-6],腐蚀倾向性与热处理制度有关^[7].

近年来,国内外研究人员对 Al-Li-Cu-Mg 系合金的应力腐蚀(SCC)性能进行了大量研究,但对 1420Al-Li 合金的应力腐蚀行为研究甚少,且多采用慢应变拉伸(SSRT)技术对合金的应力腐蚀行为进行研究^[7-11],而对不同恒应力作用下的腐蚀行为的研究却未见报道.本文对 1420Al-Li 合金在弹性应力范围内恒载荷作用下的腐蚀行为进行了研究.

1 实验

1.1 试样

实验所用 1420Al-Li 合金冷轧板材由西南铝业(集团)有限责任公司提供,板厚约 2mm,其化学成分列于表 1.将 1420Al-Li 合金冷轧板材在 450℃盐浴炉中固溶 30min,固溶后室温水淬,随即在 GW-D 型电热恒温干燥箱中进行峰时效处理,温度为 170℃,时间为 16h.在国产 CSS-44100 电子万能试验机上测得板材的屈服强度 $\sigma_{0.2} = 327\text{MPa}$,抗拉强度 $\sigma_b = 368\text{MPa}$,再将板材沿轧制方向加工成拉伸试样形状,试样中间留出 45mm²的工作表面,并将它打磨、抛光、除油、清洗后在空气中自然风干,其余部分用石蜡密封.

表 1 1420Al-Li 合金的化学成分
Table 1 Matrix composition of 1420Al-Li alloy

元素	Cu	Mg	Ti	Zr	Li	Al
质量分数 w/%	0.03	5.20	<0.01	0.114	2.03	余量

1.2 实验方法

在国产 FY-06A 型拉伸应力腐蚀试验机上进行恒应力腐蚀试验,腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液,pH = 6.5,实验装置如图 1 所示.采用以试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 电极为辅

收稿日期:2007-03-06

* 基金项目:国家自然科学基金项目(50401012)

作者简介:陈文敬(1982-),女,河北衡水人,硕士研究生.

助电极的三电极体系,在 E_{op} 为 $-1\sim 0.1V$,扫描速率为 $1mV/s$ 的条件下,用 Solartron1287 恒电位仪测量 1420Al-Li 合金在恒应力分别为 0, 215, 315MPa 作用时的动电位极化曲线;在激励信号为幅值 $5mV$ 的正弦波,测量频率为 $1\sim 1\times 10^5 Hz$ 条件下,测量 1420Al-Li 合金在恒应力为 315MPa 作用下的电化学阻抗谱;运用 Zview 软件进行电化学阻抗数据拟合,根据腐蚀表面状态建立等效电路;用温度为 $80^\circ C$, $2\% CrO_3 + 5\% H_3PO_4$ 溶液清洗腐蚀

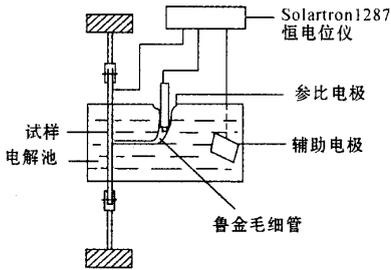


图 1 试验装置图

Fig. 1 Schematic view of the test apparatus

产物后,用 KYKY-2800 扫描电镜观察腐蚀表面形貌,用 Tecnai G²20 透射电子显微镜观察材料内部微观组织结构。

2 实验结果与分析

2.1 应力对 1420Al-Li 合金表面腐蚀形貌的影响

图 2 为无应力及 215MPa 应力作用下,1420Al-Li 合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 3 天和 9 天的表面形貌.由图 2(a)和图 2(b)可见,不承受载荷时 1420Al-Li 合金表面腐蚀是以均匀分布的孔蚀为主,且随着浸泡时间的延长,孔蚀的尺寸增大,数量增多;由图 2(c)和图 2(d)可见,当施加 215MPa 应力时,1420Al-Li 合金表面腐蚀仍主要表现为孔蚀,腐蚀程度较无应力时加剧,且随浸泡时间延长,腐蚀程度加重,局部孔蚀连接成片,出现大面积的腐蚀。

图 3 为 1420Al-Li 合金的 TEM 照片.由图 3 可知,1420Al-Li 合金峰时效的强化相主要为 δ' 相 (Al_3Li),且均匀弥散分布在基体中,晶界处仅有少量的 S 相 (Al_2MgLi)和无析出带.有文献^[7]提出,S

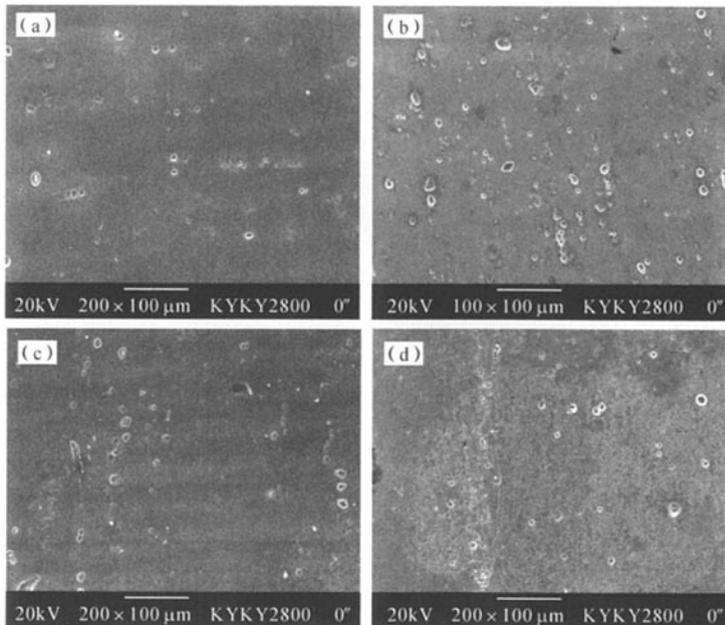


图 2 不同应力状态下 1420Al-Li 合金的表面腐蚀形貌

(a)无应力,浸泡 3 天;(b)无应力,浸泡 9 天;(c)215MPa,浸泡 3 天;(d)215MPa,浸泡 9 天

Fig. 2 Representative corrosion morphologies of 1420 Al-Li alloy under different stresses

(a)unstressed,immersed for 3 days;(b)unstressed,immersed for 9 days;
(c)215MPa,immersed for 3 days;(d)215MPa,immersed for 9 days

相可导致晶间腐蚀,本实验所采用的峰时效工艺与其它文献不同,S 相的含量极少,故 1420Al-Li 合金

的腐蚀形貌中未发现晶间腐蚀.

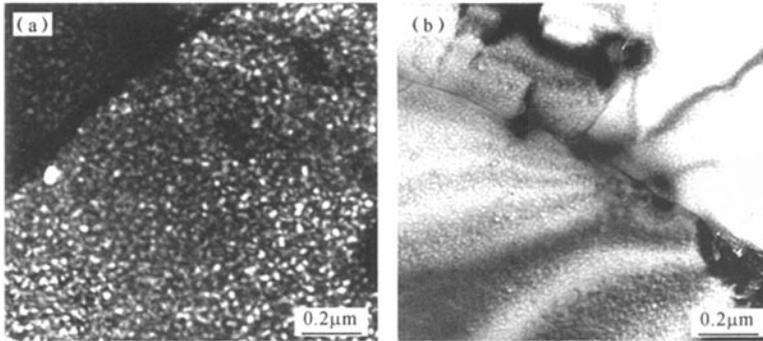


图 3 1420Al-Li 合金的 TEM 照片

(a)暗场相;(b)明场相

Fig. 3 TEM micrograph of 1420Al-Li alloy

(a) black field; (b) bright field

2.2 应力对 1420Al-Li 合金的电化学行为的影响

图 4 为 1420Al-Li 合金在不同恒应力作用下的动电位极化曲线.由图 4 可知,施加恒应力后动电位极化曲线的初始阶段腐蚀电流出现显著的波动.这是由于表面氧化膜受拉应力的作用而发生破裂-修复造成的^[19].随着应力的增加,阳极极化电位下降,阳极电流增加.表明应力促进了阳极溶解,使腐蚀速度加快.

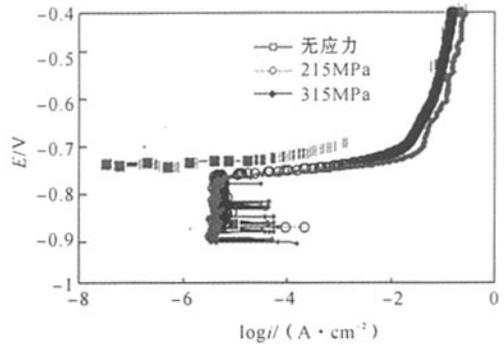


图 4 1420Al-Li 合金在不同恒应力下的动电位极化曲线
Fig. 4 Potentiodynamic curves of 1420Al-Li alloy under different stresses

图 5 为 1420Al-Li 合金在 315MPa 应力作用下的电化学阻抗谱图.由图 5 可知,在应力 315MPa、浸泡时间 16h 的条件下,合金的电化学阻抗谱为一容抗弧;当浸泡时间延长至 48h 时,电化学阻抗谱为

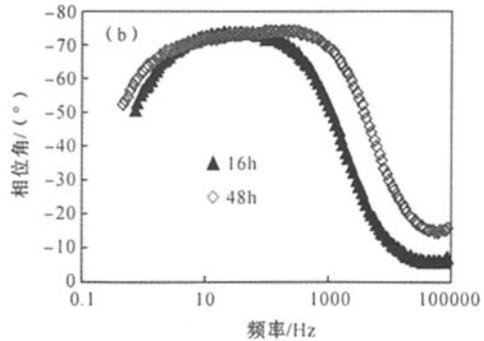
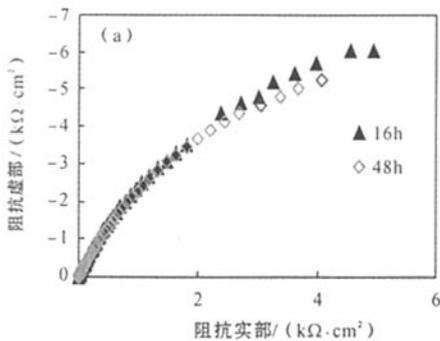


图 5 1420Al-Li 合金在 315MPa 应力下不同浸泡时间的电化学阻抗谱图

Fig. 5 (a) nyquist and (b) bode plots of 315MPa stressed 1420Al-Li alloy immersed for different times

两个部分重叠的容抗弧组成(图5(b)).这是由于在浸泡初始阶段,合金尚未发生明显腐蚀,此时合金电极只存在一原始表面,相应的电化学阻抗谱图只出现一容抗弧.随着浸泡时间的延长,合金表面发生孔蚀,出现新界面,这时的电化学阻抗谱图由两个容抗弧组成.高频部分容抗弧是由作用于合金原表面的输入扰动信号所产生的,而低频部分的则源于孔蚀后露出并与腐蚀介质接触的新界面^[17-18]

根据合金腐蚀表面的结构特征,设计如图6所示的等效电路^[16].其中 R_s 为溶液电阻; C_1 为合金电极原表面界面电容; R_p 为孔内溶液电阻; C_2 为孔内界面电容; R_i 为孔内反应电阻;钝化面上的反应电阻的阻值很大予以忽略.模拟过程中,采用恒相位角元件(CPE)代替电容,可得到较好的拟合结果.如下式所示:

$$Z_{CPE} = Z_0 / (j\omega)^\alpha \text{ 或 } Y_{CPE} = 1/Y_0 \cdot (j\omega)^\alpha$$

其中 Z_0 (或 Y_0)和 α 为常数, ω 为角频率, $j = \sqrt{-1}$.

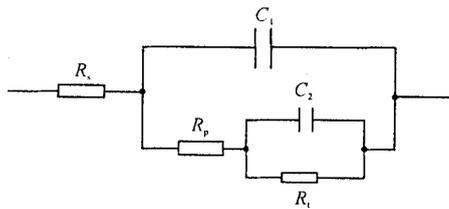


图6 等效电路图

Fig. 6 Equivalent circuit used for this study

图7为315MPa应力作用下,1420 Al-Li合金发生腐蚀后,拟合参数随浸泡时间变化的关系曲线,可解析等效电路参数与腐蚀状态的相关性.

由图7可知, R_s 与腐蚀状态无关. C_1 随浸泡时间的延长而增加,表明合金电极表面氧化膜的厚度不断减薄,合金发生腐蚀; C_2 在开始阶段趋于不变,随浸泡时间的延长, C_2 下降,这是由于随着浸泡时间的延长,腐蚀加剧,局部孔蚀连接成片,导致蚀孔内表面积减少.腐蚀初始阶段,电极反应速度大于物质扩散速度,造成腐蚀产物增加,导致蚀孔内的反应电阻 R_i 增大.随着浸泡时间的延长 R_i 呈下降趋势,这是由于腐蚀产物在蚀孔处堆积,形成闭塞电池,发生酸化,构成自催化腐蚀环境.随浸泡时间延长,蚀孔内溶液电阻 R_p 基本保持不变.

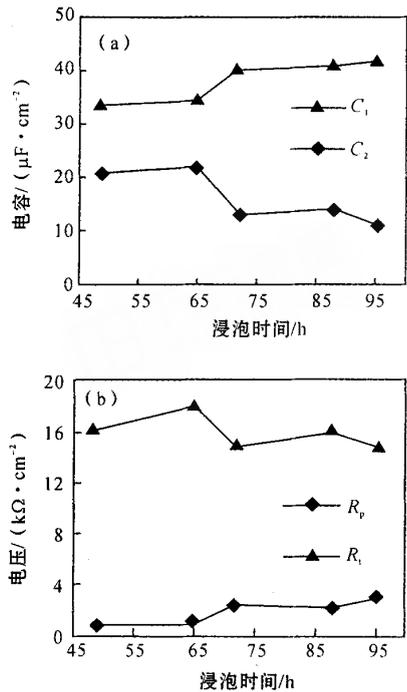


图7 拟合参数值与浸泡时间的关系

Fig. 7 The relationship between simulated parameters and time

3 结论

(1) δ' 相为1420Al-Li合金的时效强化相,均匀弥散分布在基体中,导致合金发生均匀腐蚀.

(2)随着应力增加、浸泡时间延长,1420Al-Li合金局部孔蚀迅速扩大,形成大面积的腐蚀,腐蚀程度加重.

(3)随着应力作用的增加,1420Al-Li合金阳极溶解加速,腐蚀速度增大.

参考文献:

- [1] DEJONG H F. A survey of the development and applications of aluminium-lithium alloys [J]. Aluminium, 1984 (9):673.
- [2] CUI Yu-sheng, ZHU Zi-yong, LIU Su, et al. Corrosion behaviors and mechanism of 1420 Al-Li alloy [J]. Scripta Materialia, 1996 (34):781-786.
- [3] SHEPPARD T, PARSON N C. Corrosion resistance of Al-Li alloys [J]. Materials Science and Technology, 1987 (3):345-352.

- [4] HEUBAUM F H, PICKENS J R. The aluminum-lithium heat treatment [C]//BAKER C, GREGSON P J, HARRIS S J, et al. Aluminum-Lithium Alloys III, Proc 5th Int Aluminum-Lithium Conf. Birmingham; Materials and Component Engineering Publications Ltd, 1989; 286-290.
- [5] HARRIS S J. The status of Al-Li alloy [C]//LIEDL G L, SREE HARSHA K S. Processings of the Second International Conference on Al-Li Alloys U S A. Warrendale: TMS-AIME, 1984; 219.
- [6] BATRAKOV V P. Strength profile in Al-Li plate material [J]. Protection of Metals, 1981(7): 128.
- [7] 崔文芳, 孙秋霞, 崔健忠. 1420 Al-Li 合金抗蚀性的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(2): 40-44.
- [8] 孙秋霞, 崔文芳, 崔健忠, 等. 1420 Al-Li 合金的应力腐蚀断裂行为 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1995, 16(3): 311-315.
- [9] 张蕾, 祝铭亮, 陈群志, 等. 1420 合金的应力腐蚀断裂行为 [J]. 稀有金属, 2004, 28(2): 375-379.
- [10] 曾为民, 金石. 铝合金应力腐蚀的电化学研究 [J]. 材料保护, 2001, 34(9): 8-10.
- [11] 王佳, 曹楚南, 林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 271-279.
- [12] 李劲风, 张昭, 程英亮, 等. NaCl 溶液中 Al-Li 合金腐蚀过程的电化学特征 [J]. 金属学报, 2002, 38(7): 760-764.
- [13] 李劲风, 张昭, 曹发和, 等. LC4 铝合金剥蚀及其电化学阻抗行为 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1189-1193.
- [14] LI Jin-feng, ZHANG Zhao, CAO Fa-he, et al. Investigation of exfoliation corrosion of rolled AA8090 Al-Li alloy using electrochemical impedance spectroscopy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(2): 320-324.
- [15] 李劲风, 张昭, 程英亮, 等. Al-Li 合金在 EXCO 溶液中腐蚀的电化学阻抗研究 [J]. 金属学报, 2003, 39(4): 426-430.
- [16] LI Jin-feng, CHEN Wen-jing, ZHAO Xu-shan, et al. Corrosion behavior of 2195 and 1420 Al-Li alloys in 3.5% NaCl solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1171-1177.
- [17] CONDE A, DAMBORENEA J. Electrochemical modeling of exfoliation corrosion behavior of 8090 alloy [J]. Electrochimica Acta. 1997, 43(8): 849-860.
- [18] KEDDAM M, KUNTZ C, TAKENOUTI H, et al. Exfoliation corrosion of aluminum alloys examined by electrode impedance [J]. Electrochimica Acta. 1997, 42(7): 87-97.
- [19] LIU Xiaodong, FRANKEL G S, ZOOFAN B, et al. Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3 [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 405-425.

Corrosion behavior of 1420Al-Li alloy under tensile stress

CHEN Wen-jing, LI Jin-feng, ZHAO Xu-shan, REN Wen-da, ZHENG Zi-qiao

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

Abstract: The corrosion behavior of 1420Al-Li alloy under applied tensile stress in neutral 3.5% NaCl solution was investigated by potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and SEM. It is found that the corrosion of 1420 alloy is greatly aggravated with growing stress. Pitting corrosion is dominating rather than intergranular corrosion, for that δ' (Al₃Li) as anode is the main age strengthening phase evenly precipitated in the matrix, while few S(Al₂MgLi) lay on the grain boundary.

Key words: 1420Al-Li alloy; potentiodynamic polarization; electrochemical impedance spectroscopy; constant tensile stress