

理论与实验研究

## 7A04 铝合金在周浸试验中的腐蚀行为研究

蔡健平<sup>1</sup>, 范林<sup>2</sup>

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京科技大学 腐蚀中心, 北京 100083)

**摘要:** 采用周期浸泡的腐蚀试验方法, 并通过电化学阻抗谱(EIS)、扫描电子显微镜(SEM)等检测技术, 研究了7A04铝合金的腐蚀行为和腐蚀机理。结果表明, 7A04铝合金的腐蚀动力学符合幂函数规律, 其腐蚀历程为由点蚀经短暂的晶间腐蚀后快速发展为剥蚀, EIS由高中频3个容抗弧和低频收缩的感抗弧组成。

**关键词:** 7A04 铝合金; 腐蚀机理; 周期浸润试验; 电化学交流阻抗谱

**中图分类号:** TG172.5      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2011)01-0053-04

### Study of 7A04 Aluminum Corrosion Behavior in Alternate Immersion Test

CAI Jian-ping<sup>1</sup>, FAN Lin<sup>1</sup>

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. University of science and technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The corrosion mechanism and behavior of 7A04 aluminum alloys was studied by alternate immersion corrosion test, associated with EIS, SEM examination. The results showed that the corrosion kinetics of 7A04 obey exponential law; the corrosion of 7A04 starts from pitting, and develops to exfoliation corrosion rapidly; EIS of 7A04 consists of three high-intermediate frequency capacitive curves and a low frequency shrinking inductive curve.

**Key words:** 7A04 aluminum alloy; corrosion mechanism; alternate immersion corrosion test; electrochemical impedance spectroscopy

高强铝合金在使用过程中会受到大气环境的作用而发生晶间腐蚀或者剥蚀, 尤其在腐蚀性的工业大气和海洋大气中非常显著<sup>[1-2]</sup>。目前随着航空铝合金服役环境日益复杂, 高强铝合金遭遇腐蚀性的工业大气和海洋大气的环境越来越多, 因此研究高

强铝合金在这类环境中的腐蚀机理对于指导实际的工程应用具有重要意义。

不少研究者<sup>[3-4]</sup>认为, 周期浸润腐蚀试验通过控制温度、湿度、腐蚀介质浓度等环境因素, 能够较好地模拟自然大气环境。HB 5194-81 试验标准是一

收稿日期: 2010-06-24

基金项目: 国防科技工业技术基础科研项目(H052006A004)

作者简介: 蔡健平(1969—), 男, 山西蒲县人, 博士, 高级工程师, 主要从事环境试验、腐蚀与防护研究工作。

种通过周期浸润来模拟海洋半工业环境的试验方法,该试验方法不但试验重现性高,而且有很好的加速性。笔者研究了7A04铝合金在周期浸润试验中的腐蚀行为和腐蚀机理。

## 1 试验材料和试验方法

试验材料:航空用7A04铝合金板材(材料化学成分见表1)。

试样尺寸:100 mm × 50 mm。

试样准备:将试样打号、丙酮除油、乙醇脱水、去除包铝层;然后再经乙醇脱水,吹干,放置干燥器中,24 h后测量表面积并称重(精确到0.1 mg),放置干燥器中备用。

试验条件:参照HB 5194-81,溶液(各成分参数均为质量分数)为(5.0% ± 0.5%) NaCl + (0.8% + 0.05%) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 0.05% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,溶液pH值用10%的冰醋酸调节至3.8~4.0。操作条件见表2。

表1 铝合金7A04的合金成分及其质量分数

Table 1 Chemical composition of 7A04 alloy

成分	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Al	Fe	Si	其他	
									单组分	总量
质量分数	5.0~7.0	1.8~2.8	1.4~2.0	0.2~0.6	0.1~0.25	余量	≥0.50	≥0.50	≥0.05	≥0.10

表2 周期浸润试验条件

Table 2 Test conditions of alternate immersion corrosion test

编号	步骤	条件	持续时间
1	浸泡	$\theta_{\text{溶液}}=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	10 min
2	干燥	$\theta_{\text{环境}}=35\text{ }^{\circ}\text{C};\text{RH}$ 为75% ± 5%	50 min
3	返回步骤1		

试验设备:FL-65改型轮式周期浸润腐蚀试验机,北京航空材料研究院研制;QUANTA 600型扫描电子显微镜,荷兰FEI公司出品;OXFORD EI 350型EDAX能谱仪,英国牛津公司出品;PAR Potentiostat/Galvanostat M273A恒电位仪,美国Ametek公司出品。

电化学测量:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为石墨电极,高中频部分由PAR Potentiostat/Galvanostat M273A恒电位仪完成,低频部分由PAR M5210 lock in amplifier完成,测量信号为幅值5 mV的正弦波,测量频率范围为10 mHz ~ 100 kHz。

将试样分为5组,每组有4块试样,分别进行80, 240, 360, 480, 800 h周期浸润试验。试样取出后留取1块进行电镜观察,其余3块平行试样按照HB 5257-83清除腐蚀产物,然后酒精脱水、吹干。干燥器中静置24 h后称量,记录试样质量变化。

电化学测试前试样在溶液中浸泡5~10 min,待电位稳定后再开始测量。测量和称量过程中保持材料表面清洁。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动力学规律分析

图1是7A04铝合金在周浸试验中的腐蚀动力学曲线。由图1可见,7A04铝合金的腐蚀失重随时间延长而增加。采用函数 $D=At^b$ ,用软件OriginPro7.0对失重数据与试验时间的关系进行拟合。式中: $D$ 为单位面积质量损失, $\text{g}/\text{m}^2$ ;  $t$ 为试验时间, $\text{h}$ ;  $A, b$ 为常数。 $A$ 值相当于试验进行1 h的腐蚀速率,主要与腐蚀环境因素有关,其次与合金种类有关。 $b$ 值表征腐蚀的发展趋势,一般为 $b < 1$ ,腐蚀速率呈一个减缓过程,说明腐蚀产物具有保护作用; $b > 1$ ,腐蚀是不断加速的过程; $b = 1$ ,说明腐蚀速率与时间呈线性关系。

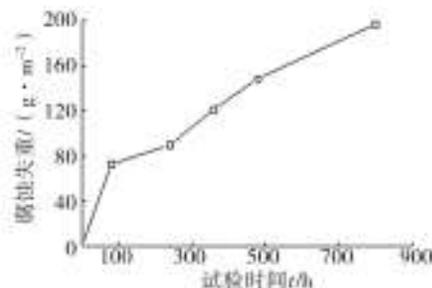


图1 7A04铝合金在周浸试验中的腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion kinetic curve of 7A04

拟合结果列于表3。拟合结果中的相关系数 $R^2$

接近于1,说明函数 $D=At^b$ 的拟合性较好。由 $b$ 值看出失重随时间的变化符合 $b<1$ 的幂函数规律,即腐蚀速率逐渐减慢。

表3 7A04铝合金失重曲线拟合结果

Table 3 Regression result of kinetic curve of 7A04

合金	$D=At^b$	$R^2$
7A04	$D(t) = 5.83751 t^{0.52292}$	0.95498

## 2.2 腐蚀形貌

7A04铝合金在周期浸润试验中,宏观上可以观察到其表面以局部点蚀开始,蚀点数量多而且密集,

甚至个别腐蚀严重的点上已经出现了轻微的鼓泡现象,灰白色腐蚀产物覆盖整个表面。图2为7A04铝合金周浸试验后的表面形貌;图3为7A04铝合金在周期浸润试验中截面的腐蚀形貌。从图2a可见,7A04铝合金在标准周浸试验80h时,腐蚀就已较为严重。图3a表明在周浸试验80h时,7A04铝合金表面就已经形成了较大的点蚀坑,但没有观察到明显的晶间腐蚀;在周浸试验360h时,基体金属大量溶解,甚至出现较大的脱落(如图2b所示),此时7A04铝合金已经出现了剥蚀;在周浸试验800h时,7A04铝合金腐蚀形貌(如图2c和图3c所示)显示,材料表面支离破碎,发生了严重腐蚀。

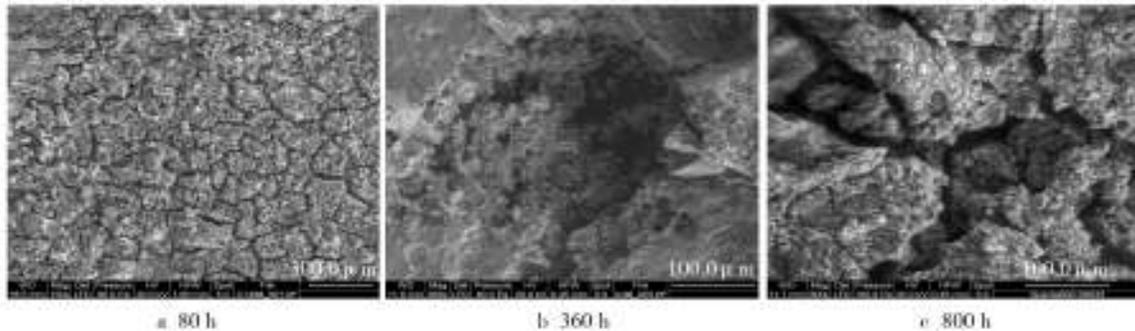


图2 7A04铝合金周浸试验后的表面形貌

Fig. 2 7A04 surface morphology after alternate immersion test

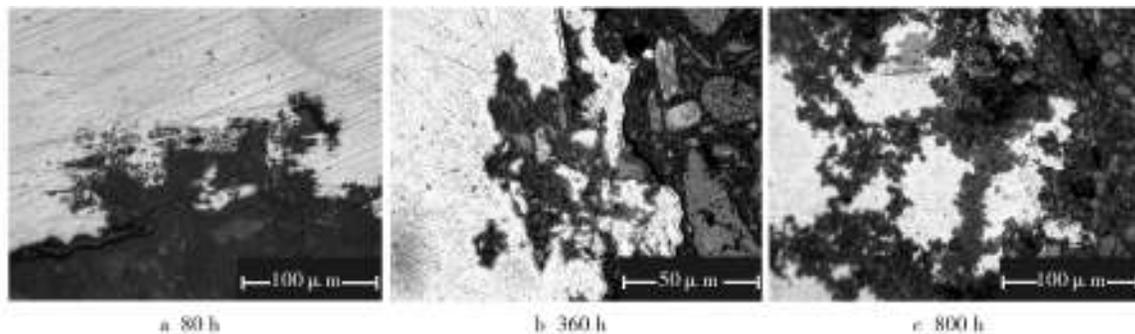


图3 7A04铝合金周浸试验后的截面形貌

Fig. 3 7A04 cross section morphology after alternate immersion test

7A04铝合金为Al-Zn-Mg-Cu合金,主要含有铝基体、 $\eta$ (MgZn<sub>2</sub>)相和S(Al<sub>2</sub>CuMg)相。其中: $\eta$ 相是非常敏感、易腐蚀的化合物,在合金中均匀分布;S相沿晶界分布。在酸性腐蚀溶液的作用下,表面氧化膜大面积溶解、减薄,裸露的基体金属与其余氧化膜覆盖部分形成腐蚀微电池,导致基体金属的腐蚀。这些裸露部分往往含有 $\eta$ 相和S相,其腐蚀电位较铝合金基体负,从而先溶解形成点蚀,或S相中的

Mg, Al选择性溶解,在S相上形成腐蚀点。因此,从试验初期铝合金晶界的腐蚀和晶粒的溶解就几乎同时发生,材料表面的点蚀坑容易连接在一起(如图3a所示)并呈龟裂状(如图2a所示)。随着腐蚀的发展,基体金属大量溶解,同时由于溶解掉Mg, Al后的S相,相对于铝合金基体变得不活泼,作为阴极加速周围基体金属的腐蚀,使铝合金基体出现较严重的腐蚀(如图3c所示)和裂纹(如图2c所示)。因此在周

期浸润试验中,7A04铝合金的腐蚀历程是从点蚀很快发展为剥蚀。

### 2.3 电化学阻抗谱分析

对经过周浸试验的试样进行电化学交流阻抗检测分析,获得的7A04铝合金的Nyquist图和Bode图如图4所示。

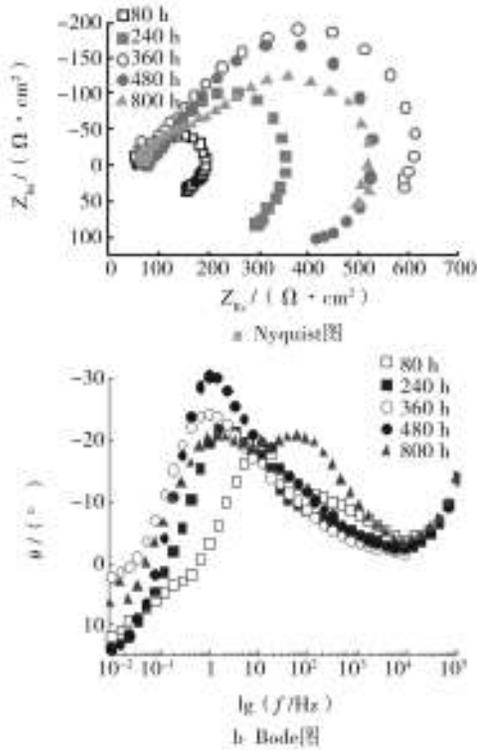


图4 7A04铝合金在周浸试验中的EIS测试结果

Fig. 4 EIS result of 7A04 aluminum alloy in alternate immersion test

由图4可以看出,7A04铝合金在周浸试验中,其在交流阻抗由高频区的1个容抗弧、中频区2个互相重叠的容抗弧和低频区的1个收缩的感抗弧组成。容抗弧的幅度呈现出先增大后减小的趋势,并且由Bode图可以看到,中频2个容抗弧的特性随试验时间的延长而越来越明显。这是由于周浸试验中后期,剥蚀迅速发展,表面形成的腐蚀产物得不到积累,而不断地随剥离表面的表层金属脱落,因而试样得不到腐蚀产物的保护,腐蚀加快,所以中频2个容抗弧的特性随试验时间的延长而越来越明显。这里采用图5的等效电路对周浸试验试样的阻抗谱进行拟合,图5中: $R_s$ 为溶液电阻; $C_{out}, R_{out}$ 为外层锈层电容和电阻; $C_{po}, R_{po}$ 为锈层孔隙电容和电阻; $C_{in}, R_{in}$ 为双

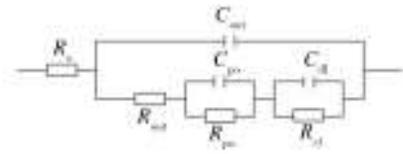


图5 EIS测试结果的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit of the test result

电层电容和电阻。电路参数 $R_{in}$ 的倒数与试验时间的关系如图6所示。

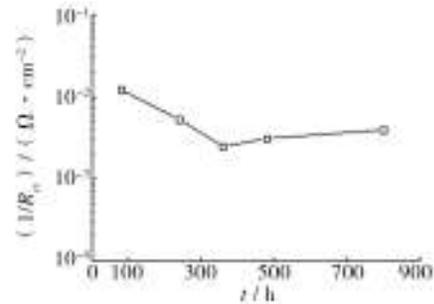


图6 7A04铝合金在周浸试验中等效电路参数 $1/R_{in}$ 倒数随试验时间的变化曲线

Fig. 6  $1/R_{in}-t$  curve of 7A04 aluminum alloy in alternate immersion test

从图6可见,7A04铝合金在周浸试验中的 $1/R_{in}$ 值均随试验时间的延长先减小后增大,表明腐蚀速率是先减小后增大的,这间接证明了7A04铝合金的腐蚀历程。由于7A04铝合金的腐蚀是从点蚀快速过渡到剥蚀,因此其腐蚀产物对腐蚀介质的阻挡作用主要表现在初期,在剥蚀的机理下,其腐蚀速度甚至会略有增加。

### 3 结论

1) 动力学规律分析结果表明7A04铝合金失重曲线符合 $b < 1$ 的幂函数规律,即腐蚀速率逐渐减缓。

2) 7A04铝合金的腐蚀过程为点蚀快速过渡到剥蚀,在腐蚀初期腐蚀产物层呈龟裂状,但随着时间的延长,腐蚀导致材料截面支离破碎,发生严重的腐蚀。

3) EIS由高中频的3个容抗弧和低频感抗弧组成。中频2个时间常数的特性随试验的进行而变得明显,低频感抗弧不断收缩。

4) A04铝合金在周浸试验中的 $1/R_{in}$ 值均随试验时间的延长先减小后增大,其腐蚀产物对腐蚀介质

(下转第69页)

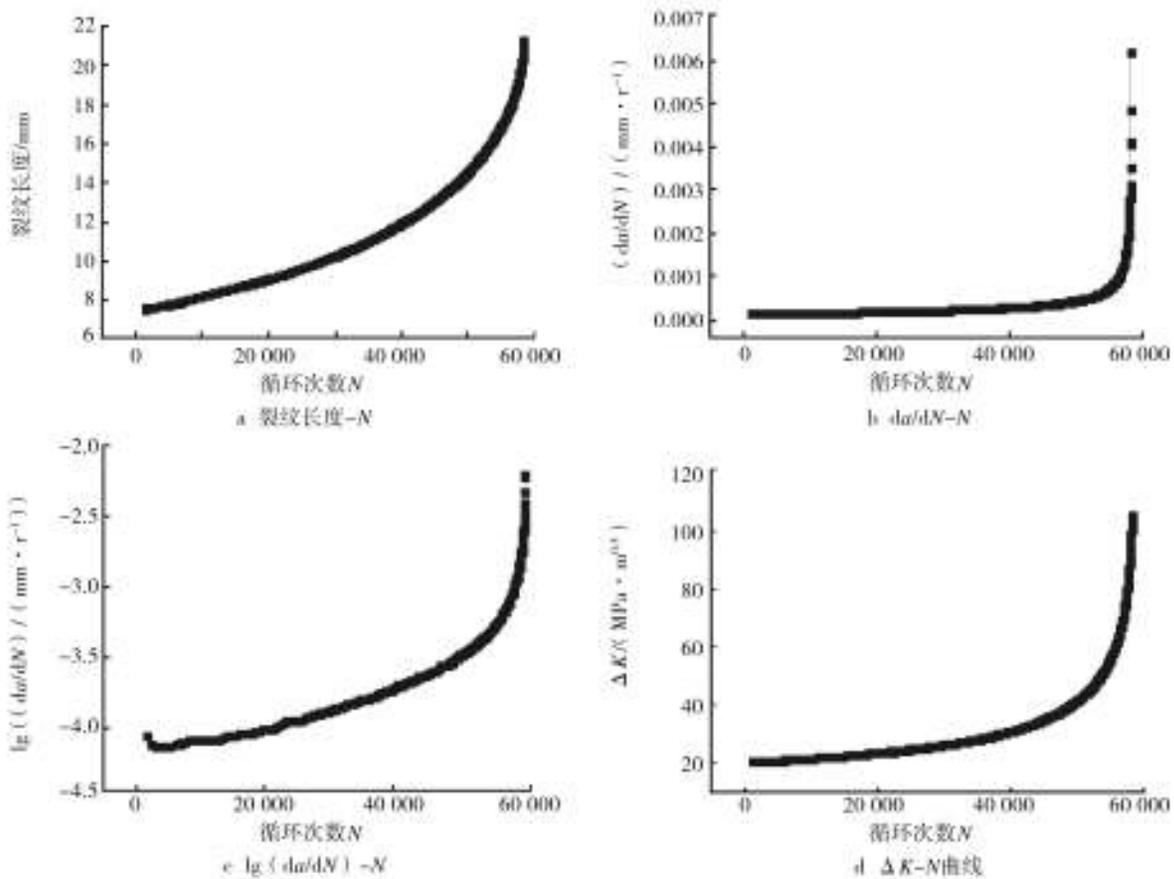


图2 高强钢在3.5%NaCl溶液中疲劳裂纹扩展过程

Fig. 2 High-strength steel fatigue crack propagation process in 3.5%NaCl solution

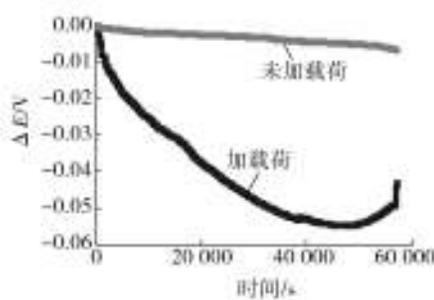


图3 施加疲劳载荷前后高强钢在3.5%NaCl溶液中的  $\Delta E_{corr}-t$  曲线

Fig. 3  $\Delta E_{corr}-t$  curves of high-strength steel in 3.5% NaCl solution with and without fatigue loading

趋势,整个过程中  $R_p$  值在  $220 \sim 290 \Omega/\text{cm}^2$  之间。但是对于未加疲劳载荷的高强钢,  $R_p$  值在  $1350 \sim 1600 \Omega/\text{cm}^2$  之间,且整体上呈逐渐增大的趋势。比较可知,疲劳载荷使高强钢的线性极化电阻减小了  $1/3$ , 且使线性极化电阻在疲劳后期快速减小。对比  $\frac{da}{dN}$  和  $\Delta K$  的变化规律可知,在疲劳裂纹扩展后期,由于

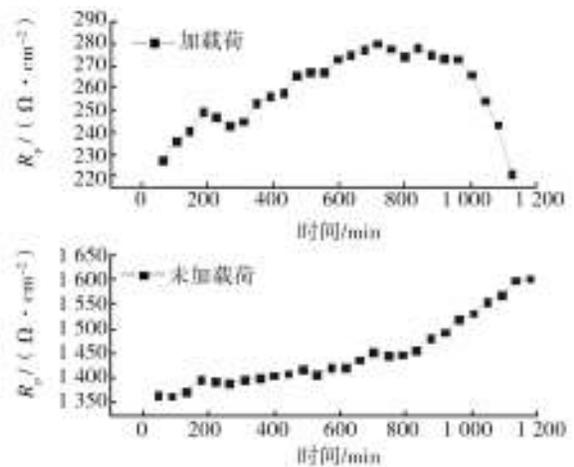


图4 疲劳载荷加载前后高强钢在3.5%NaCl溶液中的  $R_p-t$  曲线

Fig. 4  $R_p-t$  curves of high-strength steel in 3.5%NaCl solution with and without fatigue loading

疲劳载荷循环加载次数的增加,裂纹尖端应力集中程度增大,裂纹尖端塑性降低,裂纹附近已经不能够形成稳定的氧化物膜,同时裂纹的快速增长也导致