# LD2铝合金腐蚀行为研究

# 李旭东,朱武峰,穆志韬,刘治国

(海军航空工程学院 青岛校区,山东 青岛 266041)

摘要:LD2铝合金广泛应用于直升机结构中。铝合金构件在服役过程中会承受环境所造成的疲劳损伤,从而大大降低其服役寿命,因此必须要研究该材料的腐蚀行为。利用SEM扫描电镜,结合能谱分析对铝合金腐蚀损伤行为进行了高精度微尺度研究,并在疲劳断口上发现腐蚀坑底部的"隧道",该腐蚀隧道会使腐蚀损伤评定过于保守,为结构寿命预测带来较大的不确定性。

关键词: 铝合金; 腐蚀损伤; 腐蚀坑; 剩余寿命 中图分类号: TG172; V252.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2013)01-0008-05

### **Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy**

*LI Xu-dong*, *ZHU Wu-feng*, *MU Zhi-tao*, *LIU Zhi-guo* (Qingdao Branch of Naval Aeronautical Academy, Qingdao 266041, China)

**Abstract**: LD2 aluminum alloy is widely applied in helicopter structures, which will suffer from environmental corrosion damage during service. Thus, the service life will be greatly decreased. So it is essential to evaluate corrosion behavior of this alloy. SEM and energy spectrum analysis were used to characterize the corrosion behavior of aluminum alloy in micro–scale. Tunnel beneath the corrosion pit was discovered on the fatigue fracture surface of specimen, which will lead to underestimation of corrosion pit depth and uncertainty of structure service life estimation.

Key words: aluminum alloy; corrosion damage; pit; residual life

由于铝合金具有高强度和低密度的特性,使其 在飞机制造中起着不可替代的作用。在飞机服役过 程中,铝合金构件会承受交变载荷与环境腐蚀,产生 强度退化,极大影响铝合金构件的寿命。随着服役 时间的增加,飞机结构受环境腐蚀的问题日益突出, 已经成为世界各国军用和民用飞机所面临的严峻问 题。系统研究铝合金的腐蚀行为以及与之紧密相连 的腐蚀疲劳行为是近年来的研究热点,文中利用扫描电镜(SEM)和能谱分析对LD2铝合金腐蚀损伤进行了细观研究<sup>[1-4]</sup>。

# 1 腐蚀试验

试件采用LD2铝合金板材制成,沿轧制方向截

收稿日期: 2012-08-20

作者简介:李旭东(1984—),男,汉族,辽宁丹东人,硕士,讲师,主要从事材料腐蚀疲劳评估以及材料防护方面的研究工作。

取狗骨状试件,其尺寸如图1所示。材料的化学成 分及其组分见表1。材料的力学性能如下:抗拉强度 290 MPa,屈服强度255 MPa,延伸率8.9%,弹性模量 54.4850 GPa。腐蚀试验采用ZJF-45G周期浸润环境 箱进行。



图 1 试件外形尺寸 Fig. 1 Dimension of the samples

飞机服役时间普遍较长,因此结构环境腐蚀是 一个漫长的过程。完全按照腐蚀现场进行试验,不 仅时间上不允许,而且即便得到试验结果也失去了 价值。实验室试验必须加速腐蚀过程。笔者所在的 课题组经过研究,建立了我国某沿海机场基于电化 学原则的加速腐蚀环境谱。试验中ZJF-45G周期浸 润环境试验箱内为H<sub>2</sub>SO₄和w(NaCl)=3.5%的混合溶 液,pH=4.0±0.2。溶液保持恒温(40±2)℃。试件 在试验箱中进行周期性浸泡和烘干,每一个周期包 括5min浸泡和10min烘干。255个浸泡-烘干周期 后,试件所受到的腐蚀损伤与自然环境下服役1a所 受到的损伤等价。对试件分别施加不同程度的腐蚀 损伤,最高加速腐蚀至20a。

### 表1 LD2铝合金成分及其质量分数

Table 1 Nominal composition and mass fraction of LD2 aluminum alloy

材料	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al	
LD2	0.5~1.2	0.5	0.2~0.6	0.15~0.35	0.45~0.9	0.2	0.15	余量	

# 2 腐蚀铝合金试件的微观特征

利用SEM可以对腐蚀试件表面进行细观检测。 铝合金不同腐蚀年限下的表面形貌特征如图2所 示。可以看出,未腐蚀表面相对光滑,表面发亮部分 是氧化层,氧化层留有材料本身制造过程中留下的 缺陷,如图2a所示。当腐蚀到第7年的时候,试件表 面开始出现点状或片状缺陷,如图2b所示。试件表 面腐蚀缺陷使得氧化层逐渐被腐蚀坑侵蚀、剥离,呈 现出凹凸不平的特有腐蚀形貌特征。试件表面亮度 下降,说明表面粗糙度增加。随着腐蚀年限的增加, 铝合金材料表面腐蚀坑继续增多,而且蚀坑剥离面 积和剥离深度明显增大。SEM形貌表明铝合金材料 表面粗糙处布满腐蚀析出物,铝合金母材中的析出 物大片剥离脱落,形成较大的腐蚀坑,如图2d所 示。此外,腐蚀坑形成还伴随着氧化层的龟裂,如图 2e所示。随着腐蚀损伤深入基体,部分蚀坑逐步合 并连接,形成直径超过该铝合金材料平均晶粒尺度 (约为20µm)的腐蚀孔洞,这是一种典型的剥蚀形 貌,如图2d所示。

腐蚀从局部以点腐蚀开始,逐渐连接成片。随





Fig. 2 Surface images of LD2 aluminum alloy with different exposure time

着腐蚀损伤的加深,比较平坦的试件表面逐步被片 状腐蚀产物所覆盖,腐蚀产物堆积在腐蚀坑周围,造 成腐蚀表面呈现出凹凸不平的形态,如图2f所示。 腐蚀损伤改变了局部的晶粒分布,容易导致局部应 力集中,使材料的抗疲劳性能下降。表2列举了不 同腐蚀损伤年限下蚀坑深度与密度的变化,随着腐 蚀损伤加深,蚀坑深度不断加大;蚀坑密度呈现先上 升后下降的变化趋势。随着蚀坑面积加大,蚀坑逐 渐连接在一起,因此密度会出现下降的趋势。

### 表2 不同腐蚀年限下的腐蚀特征统计

 Table 2
 Corrosion characteristics under different equivalent exposure time

腐蚀	探测区域	腐蚀坑	平均蚀坑	标准差
年限/a	面积/mm <sup>2</sup>	密度/mm <sup>-2</sup>	深度/μm	小正左
0	0.1	0	0	0
7	0.1	89	105	27
15	0.1	67	237	38
19	0.1	27	281	54

能谱分析表明,该铝合金腐蚀析出物中含有 Al, O,C,S及 Mg,如图 3 所示,成分见表 3。Al 和 Mg 是铝 合金基体材料上的元素。光电子能谱分析证实了腐 蚀析出物的主要成分是 Al(OH)<sub>3</sub>以及 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>• xH<sub>2</sub>O。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O的产生是腐蚀溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与 Al<sup>3+</sup>结合所致<sup>[6]</sup>。





Fig. 3 Analysis of corrosion product of specimen exposed for 19 years

在 pH<7的 NaCl酸性溶液中,由于 Cl<sup>-</sup>半径较小, 而且带有负电荷,容易沉积吸附在铝合金氧化层表 面。Cl<sup>-</sup>具有强烈的侵蚀性,它会破坏铝合金表面的 氧化、钝化薄膜,取代氧化层中的氧元素,引起铝合

表3 试件表面腐蚀产物成分组成

Table 3 Composition of corrosion product on specimen surface

合金元素	质量分数/%	原子分数/%
С	8.51	14.44
0	32.23	41.07
Mg	0.68	0.57
Al	55.87	42.21
S	2.70	1.72

金表面钝化层的局部腐蚀。在阳极区,铝合金基体 在酸性溶液中释放出 Al<sup>3+</sup>,在腐蚀电池的作用下, Cl<sup>-</sup> 不断向阳极区集中。带正电荷的 Al3+与带负电荷的 Cl<sup>-</sup>会结合成AlCl<sub>3</sub>。AlCl<sub>3</sub>向阳极区外扩散,当遇到腐 蚀溶液中或阴极区内的OH<sup>-</sup>, AlCl<sub>3</sub>中的Al<sup>3+</sup>会与之结 合成粉末状的Al(OH)。产物,这个过程同时又将Cl-释放出来。Cl-没有成为腐蚀产物中的组成物,因此 在整个腐蚀过程中并没有被消耗,仅仅起到了催化 作用。整个过程不断反复,导致腐蚀持续向铝合金 基体深入发展。溶液中的SO<sup>2-</sup>在酸性环境中引起 两性腐蚀产物 Al(OH)<sub>3</sub>的进一步水解,形成结晶水 化合物  $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O_3$  这也是一种粉末状的物质, 逐步沉积在腐蚀界面底部。由于铝合金腐蚀主要是 铝合金第二相引起的局部腐蚀,因此多呈现不连续 分布的腐蚀分布特征。对铝合金表面的观察结果表 明,蚀坑在腐蚀表面分布具有较强的随机性,对其建 模往往需要借助统计学方法[4-7]。

腐蚀析出物堆积在试件表面的同时,由于蚀坑 底部空间有限,这些堆叠在一起的腐蚀产物还会相 互挤压,从而产生内应力,造成细微的腐蚀短裂纹 产生,如图2e所示。这些腐蚀短裂纹使得更深层的 铝合金基体进一步暴露在腐蚀环境中,离子半径较 小的Cl-足以通过腐蚀短裂纹进入基体,腐蚀产生 的Al<sup>3+</sup>则通过这些腐蚀裂纹向表面扩散。这个过程 重复进行,腐蚀可以逐步深入铝合金材料基体内, 若不加以控制,整个材料将被腐蚀成一堆主要成分 为Al(OH)<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•*x*H<sub>2</sub>O的白色粉末状混合物, 如图4所示。

随着粉末状腐蚀产物的堆积,侵蚀性离子深入 材料基体的通道会变得越来越狭窄,腐蚀向基体深 度方向上的发展会受到阻碍。对于铝合金材料而 言,这种阻碍作用最终抵挡不住酸性NaCl溶液的腐





蚀,因此腐蚀损伤会持续不断地加剧,腐蚀坑不断增 多、逐渐连接,形成更大面积的剥蚀现象。

腐蚀研究中经常以腐蚀坑深度尺寸来评价腐蚀 损伤程度。然而,由于腐蚀性产物在腐蚀坑部位的 堆积,使得腐蚀坑深度测量难以精准。

一个疲劳断口上腐蚀坑的形貌如图5所示,其 断面最大长度约为0.2 mm, 深入基体约0.05 mm。图 5b是图5a的局部放大图,从中可以看出蚀坑侧壁与 底部的形貌不同。蚀坑侧壁有裂纹存在,在蚀坑底 部发亮处,铝合金材料被严重侵蚀,已经成为"疏松" 的微结构,这种疏松结构力学性能退化严重,无法承 受外加载荷。从图5中可见,腐蚀坑深度的精确测 量十分困难,蚀坑本身的形状极其不规则。很多文 献资料将腐蚀坑简化为半椭圆的形状15-71,但是文中 的断面观测证明这种简化是值得商榷的。从图5b 的局部蚀坑放大图像中可以看出,在腐蚀坑底部存 在一些腐蚀"隧道"(Tunnel),它们往往隐藏于腐蚀 产物之下,不进行断口观测根本无法看到。这些隧 道是腐蚀性离子侵入材料基体进行电化学腐蚀所形 成的孔道,能谱分析表明其中残存有腐蚀性离子 Cl-,裂纹容易从腐蚀坑底部的"隧道"中萌生,多数文 献研究腐蚀坑的时候都忽略了这些隧道的存在[2-4]。

发生严重腐蚀的材料中,如果不能清除隧道里的 侵蚀性物质,母材的力学性能无法得到保证。"隧道" 十分隐蔽,需剖开断口才能发现,其深度与蚀坑自身 可见深度相比往往不可忽略。"隧道"的存在使得对腐 蚀坑深度的估计可能会过于保守。同时,对以腐蚀坑 深度作为评价材料腐蚀程度特征参数的准确检测提 出了挑战,只有深入研究腐蚀坑表面几何尺寸、形状 与腐蚀坑深度的关系,以及腐蚀当量年限与腐蚀坑平



a 腐蚀坑形貌



均尺寸的关系,才能有效、简便地预测材料预腐蚀对 其性能参数的影响和进行定量评价等工作。

#### 预腐蚀损伤试件疲劳剩余寿命 3

对于预腐蚀试件进行疲劳加载,可以得到其腐 蚀损伤与剩余寿命之间的关系。由于疲劳试验成本 较高,所以只进行200 MPa和240 MPa两个应力水平 下的疲劳加载试验,加载应力比均为R=0.05。分别 对预腐蚀1~20 a的试件进行加载,并对每一个试件 正反两个表面腐蚀坑深度进行测量,统计平均。腐 蚀坑平均深度与剩余寿命之间的关系如图6所示。 从图6中可以看出在半对数坐标下,加载应力水平 不变,试件剩余对数寿命随着腐蚀坑深度的增大而 近似线性减小,但是数据较为分散,因此凭拟合公式 预测的剩余寿命存在较大的不确定性。





由分析得知,腐蚀坑底部存在"隧道",因此对腐 蚀坑深度的测量都是偏保守的。考虑试件断裂路径 上的腐蚀坑底部"隧道",对其深度进行修正,就可以 得到修正后的腐蚀坑深度与剩余寿命之间的关系, 如图7所示。从图7中可以看出,经过修正后,测得 的腐蚀坑深度都有所增加,而且往往深度越大,其考 虑"隧道"以后的修正量也越大,拟合曲线的数据分 散性明显降低。在腐蚀损伤结构剩余寿命评估的时 候,必须要考虑对腐蚀坑底部的隧道深度进行修正, 才可以得到更为准确的评估。





# 4 腐蚀坑对裂纹扩展行为的影响

腐蚀坑的出现意味着材料的性能发生了退化。 一个典型腐蚀坑的三维形貌如图8所示,该腐蚀坑 沿着一个剖面深度的变化曲线如图9所示,其形状 极为不规则。在疲劳载荷作用下,这些腐蚀坑会成 为裂纹萌生的位置。疲劳载荷作用下,多条裂纹从 蚀坑处萌生,如图10所示,这些裂纹并不总是沿着 应力最大的方向扩展,说明蚀坑导致裂纹萌生并不 一定是由于应力集中。在腐蚀电化学过程中,材料 的局部晶粒排列会产生变化,这是导致裂纹萌生更 为重要的原因<sup>4-71</sup>。





Fig. 8 3D diagram of pitting corrosion after 5 years equivalent accelerated corrosion



■ 宽度: 0.173 mm

### 图9 试件表面蚀坑深度测量

Fig. 9 The corrosion depth measurement diagram of specimen surface



图 10 裂纹萌生于腐蚀坑 Fig. 10 Cracks initiate from corrosion pits

### 5 结论

1) 从微尺度研究了铝合金在腐蚀作用下表面腐 蚀形貌的变化情况。结合能谱分析以及断口分析, 对 LD2 铝合金腐蚀机理做出了合理解释,为腐蚀防 护提供了一定的依据。

2) 发现了腐蚀坑底部被腐蚀产物覆盖的"隧 道",这些"隧道"的存在使得精确测量腐蚀坑深度变 得非常困难。将其简化成一个规则形状的研究忽视 了这些"隧道"对于材料的影响,因此在研究腐蚀、疲 劳损伤共同作用下的材料退化行为时需要考虑"隧 道"的作用。

3)考虑"隧道"效应后,对腐蚀坑深度进行修正, 可以对疲劳剩余寿命获得更为精确的评估。

### 参考文献:

 MAIER H J, GABOR P, KARAMAN I. Cyclic Stress-strain Response and Low-cycle Fatigue Damage in Ultrafine (下转第 25页)



- 图4 5083铝合金在添加其它阴离子的w(NaCl)=3.5%溶液中 循环伏安曲线
- Fig. 4 The cyclic polarization curve of AA5083 in w (NaCl) = 3.5% solutions with other different anions
- 表3 其它阴离子对5083铝合金在w(NaCl)=3.5%溶液中E<sub>b</sub>, E<sub>b</sub>的影响
- Table 3 The influence of other anions on  $E_{\rm b}$  and  $E_{\rm p}$  of AA5083 in  $w({\rm NaCl})=3.5\%$  solution

阴离子	SO4 <sup>2-</sup>	Br⁻	HCO <sub>3</sub> -	BO3 <sup>3-</sup>	$\mathbf{F}^{-}$	空白
浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )	28.87	0.84	2.38	0.44	0.72	
$E_{ m b}/{ m V}$	-0.738	-0.749	-0.711	-0.735	-0.73	-0.74
$E_{ m p}/{ m V}$	-0.915	-0.918	-0.879	-0.940	-0.927	-0.920

入使溶液pH值升高。

## 3 结论

1) 试样表面状态也会对 5083 铝合金电化学性 能产生影响,试样表面抛光后,点蚀电位变正,点蚀

(上接第12页)

Grained Copper[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 410/411:457-461.

- [2] 刘治国,边若鹏,蔡增杰.机场环境下飞机LY12CZ结构 腐蚀损伤预测方法研究[J].装备环境工程,2011,8(5): 12—18.
- [3] 陈群志,崔常京,孙祚东,等. LY12CZ铝合金腐蚀损伤的 概率分布及其变化规律[J]. 装备环境工程,2005,2(3): 31-35.

保护电位也正移。

2)随着溶液 Cl-浓度的降低, *E*<sub>b</sub>明显正移; 当 Cl-浓度超过 1%后, Cl-浓度对 *E*<sub>b</sub>的影响则不明显。

3)溶液的pH值及其它阴离子的添加均会对
 5083铝合金的点蚀电位及保护电位产生影响。

### 参考文献:

- [1] 王珏. 船舶用铝合金材料[J]. 轻金属, 1994(6): 35-40.
- [2] SZKLARSKA Smialowska Z. Pitting Corrosion of Aluminum[J]. Corros Sci, 1999, 41(7): 1743—1767.
- [3] 文邦伟,李继红. 铝及铝合金在热带海洋地区大气腐蚀[J]. 表面技术,2004,33(6):21-23.
- [4] MONICA Trueba, STEFANO P Trasatti. Study of Al Alloy Corrosion in Neutral NaCl by the Pitting Scan Technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(3):523-533.
- [5] 战广深,文继红. NaCl溶液中铝合金表面膜的交流阻抗 研究[J]. 表面技术,1995,24(5):17—20.
- [6] ABALLE A, BETHENCOURT M, BOTANA F J, et al. Influence of the Degree of Polishing Alloy AA 5083 on Its Behaviour against Localised Alkaline Corrosion[J]. Corros Sci,2004,46(8):1909—1920.
- [7] 杨铁军,李国明,陈珊,等.船用铝合金点蚀及阴极保护 研究[J].装备环境工程,2010,7(2):88—91.
- [8] 彭文才,侯健,郭为民,等. 温度和溶解氧对5083铝合金 海水腐蚀性的影响[J]. 装备环境工程,2010,7(3):22-- 26.
- [9] YASAKAU Kiryl A, ZHELUDKEVICH Mikhail L, LAMA-KA Sviatlana V, et al. Role of Intermetallic Phases in Localized Corrosion of AA5083[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (27):7651-7659.
- [10] 王洪仁,吴建华,王均涛,等. 5083 铝合金在海水中的腐
   蚀电化学行为及活性氯影响研究[J]. 电化学,2003,9
   (1):60—65.
- [4] 刘治国,叶彬,穆志韬.铝锂合金加速腐蚀损伤概率分布 规律研究[J].装备环境工程,2011,8(3):28—35.
- [5] 吴必胜. 铸造铝镁合金疲劳与失效行为的实验研究[D]. 北京:清华大学,2005.
- [6] DIMATTEO N D. ASM Handbook: Fatigue and Fracture[K]. USA: ASM International, 2001:148—152.
- [7] 吕胜利,张有宏,吕国志. 铝合金结构腐蚀损伤研究与评价[M]. 西安:西北工业大学出版社,2009:108—110.