

LC3 铝合金材料腐蚀等级评定

李旭东¹, 朱武峰¹, 张德龙², 穆志韬¹

(1. 海军航空工程学院 青岛校区, 山东 青岛 266041; 2. 甘肃机电职业技术学院, 甘肃 天水 741001)

摘要: 铝合金在航空工业中广泛应用。在飞机服役过程中, 铝合金构件会受到环境的腐蚀损伤, 从而对其力学性能造成极大的退化。由于预算减少, 很多飞机都会超期服役。在铝合金构件延寿过程中, 腐蚀损伤的影响是最大的。因此需要对铝合金腐蚀损伤进行评级, 从而制定相应的防护措施。

关键词: 铝合金; 腐蚀评级; 腐蚀坑; 剩余寿命

中图分类号: TG171; V252.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)02-0099-05

Corrosion Ranking Evaluation of LC3 Aluminum Alloy

LI Xu-dong¹, ZHU Wu-feng¹, ZHANG De-long², MU Zhi-tao¹

(1. Qingdao Branch of Naval Aeronautical Academy, Qingdao 266041, China; 2. Gansu Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Tianshui 741001, China)

Abstract: Aluminum alloy is widely applied in aviation industry. Aluminum alloy structure suffers from environmental corrosion damage during service, which causes remarkable degradation in material mechanical properties. Due to the reduction of budget, many aircrafts serve extensively beyond his designed life, during which process the influence of corrosion is the top factors. Corrosion damage ranking evaluation of aluminum alloy is necessary for establishing relevant corrosion protection measures.

Key words: aluminum alloy; corrosion ranking evaluation; corrosion pit; residual life

由于LC3铝合金具有较低的密度以及较高的强度, 因此被广泛应用于飞机结构中。在飞机服役过程中, 自然环境会对铝合金构件造成腐蚀, 更加有利于疲劳裂纹扩展, 严重危害飞机机体安全。腐蚀损伤是不可避免的, 必须采取措施将腐蚀损伤控制在一个可以接受的范围内。只要腐蚀损伤位于该范围之内, 结构就有较高的安全裕度。但是腐蚀机理复杂, 腐蚀的表现千差万别, 因此需要制定一套标准来评估腐蚀损伤的程度进而制定相应的措施。飞机工

程中采用腐蚀等级来描述飞机构件表面的腐蚀状况。腐蚀等级评价得当与否直接关系到环境当量关系的准确性^[1]。因此有必要建立一套简便实用的腐蚀评级标准。

1 腐蚀试验

试验件为航空用超硬铝合金LC3, 专门用作受力较大的铆钉, 属于Al-Zn系合金。试件采用光滑

收稿日期: 2012-10-26

作者简介: 李旭东(1984—), 男, 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。

板材,试件尺寸如图1所示,材料成分与主要力学性能见表1。依据美国材料协会(ASTM)的G34-1标准来配备腐蚀溶液。将234 g NaCl和64.9 g KNO₃以及6.3 mL 70%(质量分数,后同)浓硫酸加入适量蒸馏水配成1 L EXCO溶液,溶液pH值为0.4^[1-2],用丙酮清洗试件清洗污渍,并对试件原始表面损伤情况进行记录。试验中共90个试件,24 h为1个周期,每个浸润周期结束后抽出3个试件,最长浸润30 d。

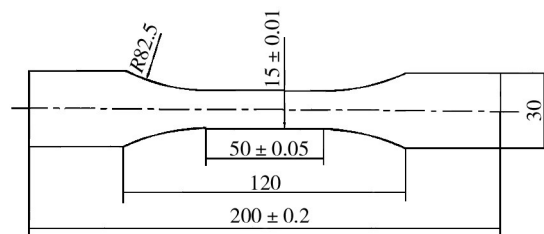


图1 试件尺寸

Fig. 1 Dimension of the specimen

表1 LC3铝合金成分以及主要性能参数

Table 1 Nominal composition and mechanical properties of LC3 aluminum alloy

材料	化学成分及其质量分数/%					力学性能			
	Cu	Mn	Mg	Zn	Al	E/GPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%
LC3	1.4~2.0	0.4~0.6	1.2~1.6	6.0~6.7	余量	54.4850	440	520	15

2 LC3铝合金腐蚀损伤形貌

对腐蚀后的试件表面损伤区域在金相显微镜下进行观测,并随机选取区域进行观测。测量腐蚀损伤数据。图2中列出了放大300倍不同腐蚀时间的试件腐蚀区的损伤形貌对比。从图2中可以看出随着腐蚀损伤加深,试件表面逐步由光滑转变为粗糙。铝合金在空气中可以形成一层保护层,但是在酸性EXCO溶液浸润下,这层氧化保护膜会被Cl⁻破坏。从而使得腐蚀向铝合金基体扩展。铝合金是面

心六面体结构。晶粒之间的结合面抗腐蚀能力较差,因此腐蚀损伤首先在晶粒结合部位发生,铝合金晶粒轮廓逐步显现,呈现出典型的晶间腐蚀形貌,此时形成的腐蚀坑深度较浅,表面积很小,如图2b所示。随着浸润时间增长,晶间腐蚀扩展,腐蚀坑持续增多,较大的腐蚀坑相互连接,形成剥蚀,晶粒被从基体材料上腐蚀掉。由于LC3铝合金含有Mg和Zn固溶相,其腐蚀电位相对较低,因此在Mg和Zn富集区更容易发生大面积的剥蚀,如图2e所示。

3 腐蚀评级

腐蚀工程学中需要对腐蚀损伤进行评级,然后制定相应的防护措施。腐蚀等级是为衡量材料或者结构的腐蚀程度而制定的工程标准。腐蚀等级评定是按照材料或者结构的表面特征确定材料腐蚀等级的一项评价工作^[1]。飞机工程中采用腐蚀等级来描述飞机构件表面的腐蚀状况。腐蚀等级评价得当与否直接关系到环境当量关系的准确性。现有的腐蚀评价标准中一般采用多种描述性质的评价术语或者参数,诸多定量分析指标又不适用于大型工程构件^[1],因此有必要建立一套简便实用的腐蚀评级标准。参照HB 5192《镀层和化学覆盖层表面腐蚀等级评定方法》的规定,对诸如铝合金结构等表面斑点腐蚀结构,如化学覆盖层保护的铝合金结构,按腐蚀破坏率确定腐蚀等级,亦称表面腐

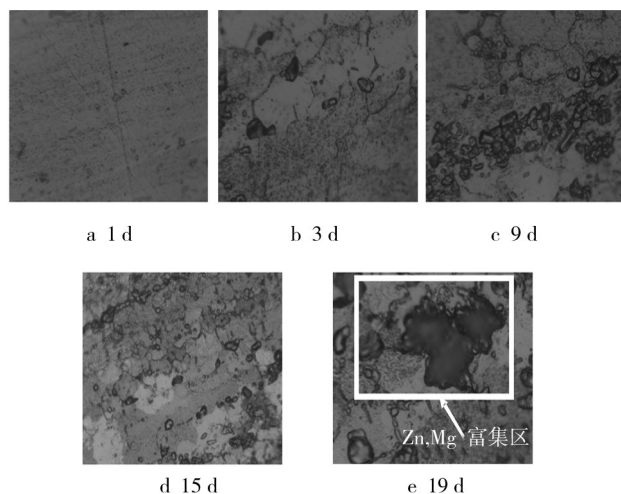


图2 不同腐蚀时间下的试件腐蚀损伤形貌

Fig. 2 Corrosion damage morphology of specimen after different time exposure

蚀等级^[1]。腐蚀破坏率按式(1)计算^[4]。

$$\eta = \frac{F_0}{F_1} \times C \quad (1)$$

式中: η 代表腐蚀破坏率; F_0 代表考核区域腐蚀斑点面积; F_1 代表考核区域总面积; F_0/F_1 即孔蚀

率 α ; C 代表腐蚀深度修正系数, 按表2确定。对于本部分腐蚀时间为9 d以下的试件取 $C=1/3$, 10~30 d的试件取 $C=1$ 。根据式(1)计算出来的腐蚀破坏率按照表3就可以对应找出其所对应的表观腐蚀等级 F 。

表2 腐蚀深度修正系数^[3]

Table 2 Correction factor for corrosion pit depth

腐蚀深度	修正系数 C	破坏特征	
		阳极性镀层	阴极性镀层
极浅腐蚀	1/10	钝化膜严重破坏, 镀层出现轻微平滑斑点。	轻微镀层腐蚀, 未穿透到基体
浅腐蚀	1/3	镀层轻微腐蚀, 轻微浅淡的基体金属锈点	明显的镀层腐蚀, 未穿透到基体, 未破裂的气泡
中等腐蚀	1	镀层或基体明显腐蚀	基体金属明显腐蚀
深腐蚀	2	基体金属严重腐蚀	镀层腐蚀, 严重突起、剥落

表3 铝合金的表观腐蚀等级^[3]

Table 3 Apparent corrosion damage ranking of aluminum alloy

腐蚀等级 F	1	2	3	4	5	6	7	8
腐蚀破坏率 $\eta/\%$	<0.03	0.03 ~ 0.1	0.1 ~ 0.3	0.3 ~ 1	1 ~ 3	3 ~ 10	10 ~ 30	>30

借助于KH-7700电子显微镜可以识别腐蚀坑, 并自动计算出复杂腐蚀坑的面积, 如图3所示。将腐蚀表面主要腐蚀坑面积累积加起来就得到了 F_0 , 进而可以得到孔蚀率 α 。这种方法虽然不十分精确, 但是对于工程应用已经足够。

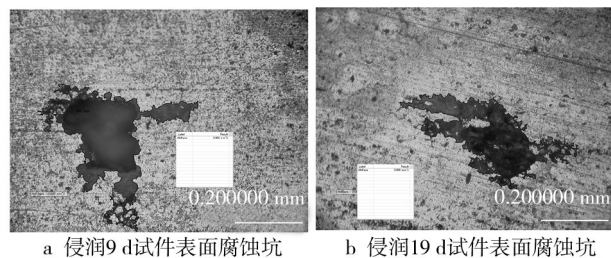


图3 腐蚀坑面积测量

Fig. 3 Measurement of corrosion pit area

每个腐蚀周期测定3个试件的正、反面孔蚀率, 将6个测量表面的孔蚀率均值作为该腐蚀年限的孔蚀率, 从而得到不同浸润周期试件所对应的表观腐蚀等级, 如图4所示, 可以近似用线性关系进行拟合, 如式(2)。一般情况下腐蚀等级只取整数值。如果有需要也可以用分数值来区分整数腐蚀等级之间

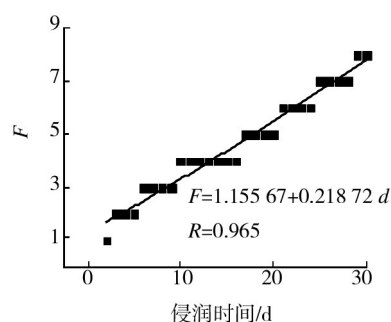


图4 表观腐蚀等级随浸润时间变化曲线

Fig. 4 Variation of apparent corrosion damage ranking versus exposure time

的评级。

$$F = 0.2187t + 1.1557 \quad (2)$$

式中: t 为浸润时间, d。

除了上面描述的表观腐蚀等级评定方法, 航空工程中常用的腐蚀评级还有保护等级 R 。根据国家标准 GB/T 6461—2002^[4], 保护等级评定计算公式为^[5]:

$$R = 3(2 - \lg \alpha) \quad (3)$$

比较两种腐蚀等级评定结果(如图5所示), 发现在低孔蚀率的情况下, 两种评价方法得到的腐蚀

评级几乎相同;随着孔蚀率的提高,保护评级 R 要略高于表观腐蚀等级 F 。两种腐蚀等级评定结果随着孔蚀率的变化趋势可以利用 Origin 软件里的 Hill 增长模型来描述,分别见式(4)与式(5),差别在于指数不相同。

$$F = 8.5192 \times \frac{\alpha^{0.5428}}{\alpha^{0.5428} + 0.0088^{0.5428}} \quad (4)$$

$$R = 10.9103 \times \frac{\alpha^{0.5380}}{\alpha^{0.5380} + 0.0224^{0.5380}} \quad (5)$$

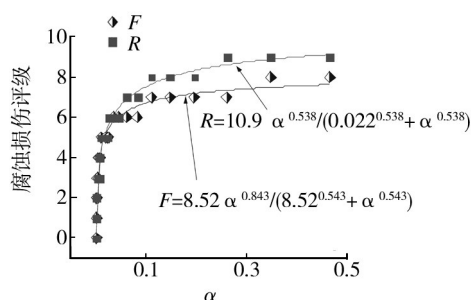


图5 两种腐蚀损伤评级的比较

Fig. 5 Comparison of two methods of corrosion damage evaluation

4 预腐蚀试件腐蚀等级与剩余寿命关系的研究

腐蚀损伤会在试件表面留下大量腐蚀坑,这些腐蚀坑在疲劳载荷作用下会产生裂纹,从而缩短试件的疲劳寿命,因此有必要研究腐蚀损伤试件的剩余寿命变化情况。腐蚀试验在 MTS 疲劳试验件上进行,根据 LC3 铝合金的力学性能,分别在 350 MPa 和 400 MPa 两个应力水平下对于不同腐蚀周期下的试件进行疲劳加载,应力比控制为 0.1,得到的不同应力水平下,试件损伤表观腐蚀等级与试件剩余寿命之间的关系如图 6 所示。从图 6 中可以看出,尽管数据分散性非常大,但是仍然有规律可循。对于其中每一个应力水平下的数据点都可以用两条斜率不同的直线来拟合,两条曲线的交点位置就是腐蚀等级临界阈值,当试件腐蚀损伤等级大于临界阈值,其剩余寿命会相对急剧降低。腐蚀对于剩余寿命的影响是与疲劳载荷水平有关的,疲劳载荷越高,临界阈值越低。这就意味着承受高应力的铝合金部件更要严格控制腐蚀损伤。从图 6 中可以看出:对于 350 MPa

载荷条件下,表观腐蚀等级 F 临界阈值为 5;而对应于 400 MPa 载荷条件下的表观腐蚀等级临界阈值 F 为 3。该铝合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 440 MPa(见表 1),其在飞机使用中的承受载荷不会超过 400 MPa,因此必须控制该合金构件表观腐蚀等级 F 在 3 以下才能确保较大的剩余寿命安全裕度。根据图 5 的结果,在低腐蚀损伤(腐蚀等级小于 5 级)的情况下,表观腐蚀等级 F 和保护等级 R 差别不大,因此上面的讨论也适用于保护腐蚀等级 R 。

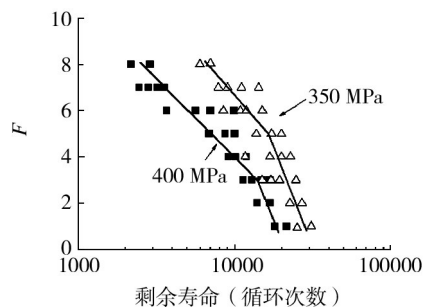


图6 腐蚀等级与试件剩余寿命之间的关系

Fig. 6 Variation of corrosion ranking versus residual life of specimens

5 腐蚀坑深度评价

腐蚀深度是表征试件腐蚀程度的参量。腐蚀疲劳裂纹往往会从试件表面较深的蚀坑处成核扩展,它也是影响金属部件寿命预测的一个重要腐蚀参量^[1,5-6]。因此。在此对浸润 0, 7, 15, 19 d 的试件表面平均蚀坑深度进行统计,结果见表 4。

表4 不同浸润时间下试件蚀坑平均深度

Table 4 Average pit depth of specimen subjected to different exposure time

浸润时间/d	0	7	15	19
平均蚀坑深度/ μm	0	104.91	236.49	280.69

用 Origin 软件拟合该曲线,结果如图 7 所示,从中可以看出基于加速腐蚀环境谱进行的预腐蚀试验,当腐蚀时间不超过 19 d 时,腐蚀损伤所造成的蚀坑的平均深度随着浸润时间呈线性增长,见式(6)。

$$D = 15.08t + 0.9541 \quad (6)$$

式中: D 为试件表面蚀坑的平均深度, μm ; t 为

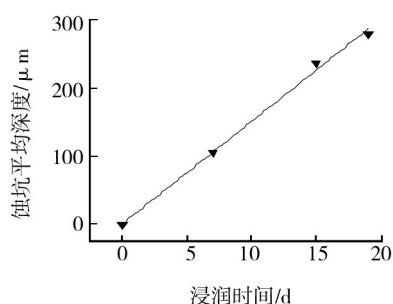


图7 不同浸润时间下试件蚀坑平均深度

Fig. 7 Variation of average depth of specimen versus exposure time

浸润时间, d。

这与目前多数腐蚀研究报道的蚀坑平均深度正比于腐蚀时间的1/3次方有一定的差异。这是由于试验浸润周期较短,而且LC3有较强的抵御腐蚀的能力,因此造成的腐蚀损伤还不深。根据铝合金腐蚀的机理,当随着腐蚀加深,腐蚀产物会逐步堆积在腐蚀坑底部,这些腐蚀产物的存在会阻碍腐蚀的进一步深入,因此腐蚀速度应该会逐步减慢。式(6)只是LC3铝合金在低腐蚀损伤情况下的腐蚀坑深度变化的一个线性近似。

由于腐蚀时间是与具体腐蚀方式相关的参数,不同腐蚀方式的腐蚀时间意义不尽相同。但是,孔蚀率、腐蚀等级以及蚀坑平均深度等参量与具体的加速预腐蚀方式关系相对不大,因此蚀坑深度、腐蚀等级随孔蚀率的变化曲线,能更深刻地反映出腐蚀损伤变量之间的关系。

图8为蚀坑平均深度以及腐蚀等级随着孔蚀率的变化曲线。其变化曲线均非简单的线性关系。由蚀坑平均深度随孔蚀率变化曲线可见:随着腐蚀的

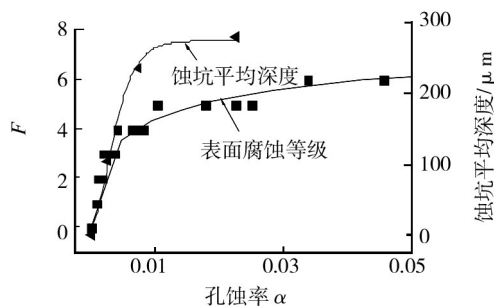


图8 腐蚀等级与蚀坑平均深度随孔蚀率的变化曲线

Fig. 8 Variation of corrosion ranking and average pit depth versus damage ratio

进行,蚀坑平均深度的增长趋势相对孔蚀率的增长趋缓,说明深度方向的腐蚀损伤受到了抑制。该变化曲线可以用Origin软件中Sgompertz增长模型进行模拟,见式(7)。

$$D = 275.3948 \times e^{-e^{-442.1334 \times (\alpha - 0.0028)}} \quad (7)$$

式(7)所示关系与造成腐蚀损伤的具体方式不同,反映的是材料本身的腐蚀性能。

6 结论

本部分工作基于腐蚀加速环境谱对于LC3铝合金进行预腐蚀试验,为接下来的疲劳试验准备好试验件。主要获得了以下结果。

1) 在EXCO溶液腐蚀条件下,建立LC3铝合金表观腐蚀等级 F 以及保护腐蚀等级 R 与浸润腐蚀时间的关系。

2) 建立了试件表面腐蚀坑平均深度与腐蚀浸润时间的关系,与之前的报道不同,基于EXCO溶液浸润腐蚀,当浸润时间低于19 d时,LC3试件表面蚀坑平均深度与浸润时间成线性关系。

3) 为了确保较高的安全裕度,LC3铝合金构件的表观腐蚀等级不宜超过3级。

参考文献:

- [1] 王逾涯,韩恩厚,孙祚东,等. LY12CZ铝合金在EXCO溶液中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(1): 15—21.
- [2] 王红斌,刘海燕. 预腐蚀疲劳寿命分散系数研究. 装备环境工程[J]. 2011, 9(3): 28—34.
- [3] 穆志韬,曾本银. 直升机结构疲劳[M]. 北京:国防工业出版社, 2009: 2—10, 246—247.
- [4] GB/T 6461—2002, 金属基体上金属和其他无机覆盖物经腐蚀试验后的试样和试件的评级[S].
- [5] ENGELHART G, STREHBLow H H. The Determination of the Shape of Developing Corrosion Pits[J]. Corrosion Science, 1994, 36(10): 1711—1725.
- [6] 李敏伟,傅耘,蔡良续,等. 航空产品腐蚀损伤当量折算方法研究. 装备环境工程, 2010, 7(3): 28—33.