

利用薄片穿透法确定铝合金最大蚀坑深度

骆晨, 孙志华, 汤智慧, 陆峰

(北京航空材料研究院 中国航空发动机集团航空材料先进腐蚀与防护重点实验室, 北京 100095)

摘要: **目的** 研究铝合金最大蚀坑深度与环境试验时间的对应关系, 为新型合金服役前的耐蚀性评级和结构件服役过程中的剩余寿命预测提供技术基础。**方法** 利用光学显微镜、扫描电镜分析海洋大气环境中新型铝合金的腐蚀类型, 并利用薄片穿透法研究铝合金薄片最大蚀坑深度与试验时间的对应关系。**结果** 经过海洋大气环境暴露试验后, 2A97 铝合金发生了深入合金内部的严重点蚀, 检测薄片试样背面电解液的出现时间, 可以确定环境试验中蚀坑穿透薄片试样的时间。通过测量不同厚度薄片试样的穿透时间, 可以确定最快生长局部腐蚀点的深度和时间的关系。**结论** 中性盐雾试验环境下, 达到相同的最大蚀坑深度, 2A97 铝合金与 AA2024 铝合金用时基本相当。

关键词: 铝合金; 薄片穿透法; 蚀坑; 环境试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.03.004

中图分类号: TG142.71 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)03-0017-05

Determination of Maximum Pit Depth of Aluminium Alloy with Foil Penetration Technique

LUO Chen, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, LU Feng

(Key Laboratory on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, AECC, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Objective To research the relationship between maximum corrosion pit depth in aluminium alloy and environmental testing time to provide technology foundation for corrosion resistance evaluation for new alloys prior to service and life prediction of structures during service. **Methods** The types of corrosion of a new aluminium alloy in marine atmosphere were analyzed with optical microscopy and SEM. The relationship between maximum corrosion pit depth in aluminium alloy foil and testing time was studied with the foil penetration technique. **Results** Severe pitting occurred and developed deep into the 2A97 aluminium alloy substrate after exposure in marine atmosphere. Time of foil penetration during environmental testing could be determined by examination the time of appearance of electrolyte from the back of the foil. After measurement of the penetration time of foils in various thicknesses, the relationship between the depth of the fastest growing corrosion pit and time could be determined. **Conclusions** In neutral salt fog testing environment, it generally takes the same time for 2A97 aluminium alloy and AA2024 aluminum alloy to reach the same maximum corrosion depth.

KEY WORDS: aluminium alloy; foil penetration technique; corrosion pit; environmental testing

铝合金具有比强度高、刚度高、韧性好等特点, 在飞行器制造领域应用广泛。然而, 铝合金与腐蚀性

大气环境接触, 容易在表面形成局部腐蚀, 导致铝合金结构件在工程应用时产生应力集中, 进而可能诱发

收稿日期: 2018-10-21; 修订日期: 2019-02-03

基金项目: 国防科技工业技术基础科研项目 (JSHS2016209B001)

作者简介: 骆晨 (1984—), 男, 北京人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境试验与观测、腐蚀与防护等。

飞行器失效事故。准确测量铝合金腐蚀坑生长速率,能够为新型合金服役前的耐蚀性评级和结构件(如飞机蒙皮等)服役过程中的剩余寿命预测提供技术基础。

文献中关于氯化物水溶液或大气环境中铝合金局部腐蚀机理的研究报道很多^[1-5],而关于局部腐蚀生长动力学研究报道较少^[6-8]。目前在常规的实验室测试项目中,没有专门用于蚀坑生长速率测量的标准方法,不同学者根据研究需要选择电化学、机械探针、光学方法等,但都存在一些缺陷。电化学方法能够测量铝合金在一定电位下的腐蚀电流,但为了将腐蚀电流转换为腐蚀速率,需要知道合金表面活跃区域的面积。一般假定电流从半圆形蚀坑流出,但这种假设显然与真实情况下铝合金局部腐蚀坑的形状相差较大。使用机械探针或光学方法测量蚀坑深度时,显微镜需要先聚焦在蚀坑底部上,然后由聚焦旋钮的位置变化计算深度。这些方法显然只适用于试样不发生钻蚀的情况,且不能保证选中最深的蚀坑。另外,蚀坑中的腐蚀产物一般很难去除,这导致使用机械探针或光学方法测量蚀坑深度时误差更大。

Hunkeler等^[9]设计了研究最深蚀坑生长动力学的方法,氯化物溶液中蚀坑穿透薄片的时间由检测薄片试样背面电解液出现的时间确定。通过测量不同厚度薄片的穿透时间,确定最快生长局部腐蚀点的深度和时间的关系。与一般评价技术相比,这种方法的优势是能够直接确定最大腐蚀坑深度。

文中分析了海洋大气环境中新型铝合金的腐蚀类型,并参考上述方法建立了薄片穿透法。利用中性盐雾试验条件模拟海洋大气环境开展试验,研究新型铝合金薄片的最大蚀坑深度与时间的对应关系,并与传统铝合金进行了对比。

1 实验

试验材料采用新型铝合金 2A97 (Li 0.8%~2.3%、Fe 0.15%、Si 0.15%、Cu 2.0%~3.2%、Mn 0.20%~0.6%、Be 0.001%~0.10%、Zn 0.17%~1.0%、Mg 0.25%~0.50%、Ti 0.001%~0.10%、Zr 0.08%~0.20%、其他 \leq 0.05%、Al 余量)和传统铝合金 AA2024 (Cu 4.45%、Fe 0.28%、Mg 1.34%、Mn 0.54%、Si 0.065%、Zn 0.14%、Ni 0.0015%、V 0.012%、Zr 0.002%、Al 余量)的冷轧薄板。

户外暴露在海南万宁自然环境试验站(典型热带海洋大气环境)进行,该站点的环境参数见表1。将试样与水平呈45°朝南露天放置,具体要求参见GB/T 14165—2008《大气腐蚀试验现场试验的一般要求》。用于户外暴露的试样尺寸为100 mm×50 mm×1.5 mm,机械加工后在丙酮浴中超声波清洗,并以冷空气流干燥。

表1 海南万宁自然环境试验站环境参数

环境因素	数值
海拔/m	12.3
平均温度/°C	24.6
平均相对湿度/%	86
日照时间/h	2154
辐照量/(MJ·m ⁻²)	4856
降雨量/mm	1942
雨水 pH	5.4
氯离子质量浓度/(mg·0.01 cm ⁻² ·d ⁻¹)	6.52

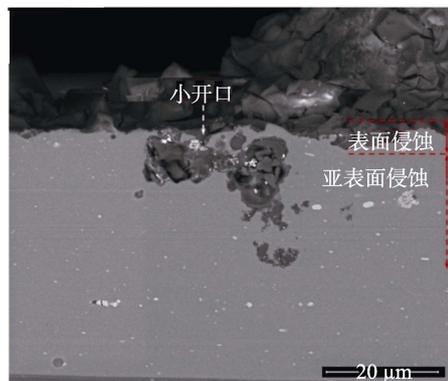
盐雾试验溶液为5%的氯化钠水溶液,采用分析纯氯化钠和去离子水配制。按照ASTM B 117进行2A97和AA2024两种铝合金的连续中性盐雾试验,试样表面与垂直方向呈15°~30°角。使用光学显微镜定位户外暴露后铝合金试样上腐蚀产物大量积累的位置,再利用超薄切片技术配合FEI QUANTA 600扫描电子显微镜(SEM)观察合金试样横截面。二次电子和背散射电子成像的入射电子束都保持在15 kV。

2 海洋大气环境中 2A97 铝合金的腐蚀类型

图1a为2A97铝合金在海南万宁暴露3个月后的暗场光学显微图像,显示了若干个腐蚀产物覆盖区域。腐蚀产物覆盖区域最早在暴露1个月后就



a 腐蚀产物覆盖区域



b 腐蚀产物覆盖区域横截面

图1 2A97铝合金暴露3个月后的暗场光学显微图像

所示的合金表面位置建立了，面积以及沉积在腐蚀产物覆盖区域上的物质数量随暴露时间的延长而增加。初期阶段，腐蚀产物覆盖区域直径在几十至几百微米之间。典型的腐蚀产物覆盖区域包含多个腐蚀产物区域，直径大约几十微米至 100 μm 。

为了深入了解腐蚀扩展方式，对腐蚀产物覆盖区域选定位置（图 1a 框出区域）的截面进行了观察（图 1b）。显然，与合金表面被大量腐蚀产物覆盖相比，合金表面以下腐蚀区域较小。腐蚀点与严重的表面侵蚀以及亚表面侵蚀相关。合金已经发生了严重的点蚀，在腐蚀产物覆盖区域下方形成一个扩展的不规则蚀坑，深 25 μm ，宽 30 μm 。实验发现，3 个月暴露后，点蚀进入 2A97 铝合金表面以下，侵蚀最大深度 50 μm 的位置，且此时尚未引起任何晶间腐蚀。非常明显，腐蚀坑通过小开口连接到合金表面。文献 [10-11] 报道，2A97 铝合金在海洋大气环境中的局部腐蚀主要萌生于呈现铝优先溶解的 θ 相粒子，同时沟槽状腐蚀也先后在 θ 相或 Al-Cu-Fe-Mn-(Si) 粒子周边形成。因此，推断当前研究中的点蚀是从金属间化合物粒子周边的沟槽状腐蚀底部发展而来的。

上述研究表明，2A97 铝合金在海洋大气环境暴露过程中发生了深入合金内部的严重点蚀。这种腐蚀类型与传统铝合金（如 AA2024）在海洋大气环境下主要发生晶间腐蚀的情况明显不同，可能对铝合金最大蚀坑深度扩展速率产生影响。

3 薄片穿透法

3.1 原理

通过机械装置（如抛光机）对铝合金薄板进行研磨抛光，获得满足环境试验需求的薄片试样，通过千分尺确定试样的厚度。将试样置于暴露试验场或实验室的试验箱内，进行环境试验。通过检测薄片试样背面电解液出现的时间来确定蚀坑穿透薄片的时间，通过测量不同厚度薄片的穿透时间，确定最快生长局部腐蚀点的深度和试验时间的关系。

3.2 试样

用铝合金薄板准备直径 25 mm、厚度 100~500 μm 的圆形试样。试样在无水乙醇中以砂纸抛光至 3000[#]，抛光的结果是厚度变动小于 5 μm 。机械抛光试样用丙酮擦洗两次，用无水乙醇洗涤两次，并在流动去离子水中冲洗干净，然后用冷风吹干。试样表面不应有机械损伤、锈蚀、油脂等。暴露于试验环境的试样面积为 1 cm^2 。

3.3 夹具

夹具应采用强度高、刚性好、不易腐蚀或老化的材料，推荐采用有机玻璃，尺寸规格如图 2 所示。另

外，圆形支撑板（铜箔）的直径为 25.5 mm，圆形滤纸的直径为 25.5 mm。封装材料为新型聚氨酯材料，耐候性好、耐老化、耐紫外线、具有一定弹性。

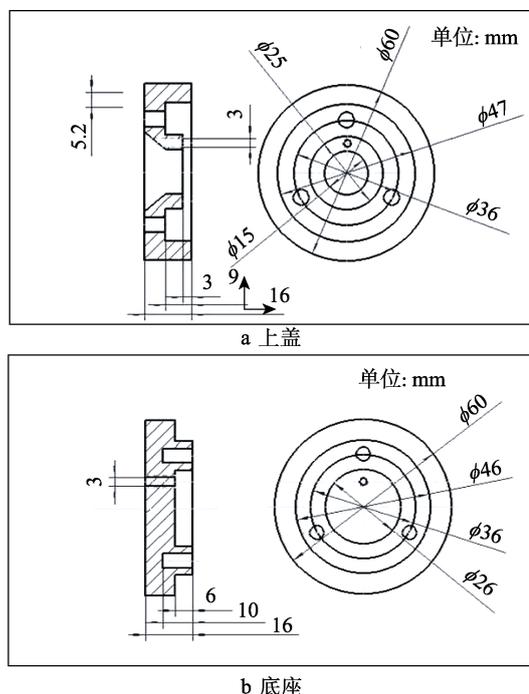


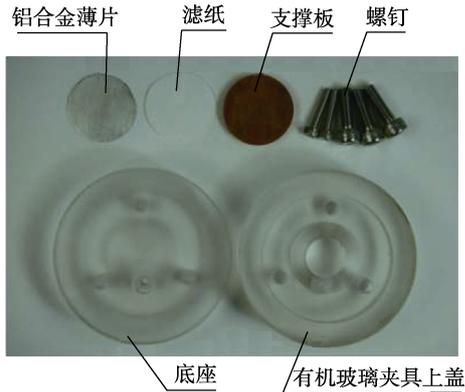
图 2 有机玻璃夹具

3.4 探头系统

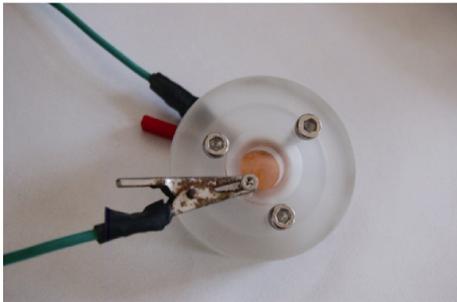
适用于环境试验的探头系统由紧密排列的支撑板、铝合金薄片、滤纸以及有机玻璃夹具上盖、有机玻璃夹具底座、螺钉（用于实现试样与探测电路导线的导通）构成（图 3a）。图 3b 为试样与有机玻璃夹具等组装之后的照片，亦即试样与环境接触的局部示意图。夹具固定镶在其中的薄片试样上。对着有机玻璃夹具上盖的底部压住薄片试样，以暴露 1 cm^2 的面积。试样由置于试样和有机玻璃夹具底座之间的滤纸和铜箔支撑，通过采用封装材料使缝隙腐蚀最小化。

3.5 探测电路

用探测电路监测试样和支撑板（铜箔）之间的阻值，以此检测蚀坑穿透薄片试样。使用的穿透探测电路如图 4 所示。支撑板充当试样穿透的探测器，与试样以滤纸分离。12 V 直流电压外加于支撑板和试样之间。铜箔接地，相对薄片保持在 +12 V，纸作为绝缘体。滤纸干燥时，无电流流过。当蚀坑穿过薄片试样时，滤纸在穿透点被蚀坑电解液润湿，阻值下降，并允许电流流过。电路使用电压比较器探测电流，并记录穿透时间。滤纸干燥阻值大于 200 $\text{M}\Omega$ ，电压比较器设定为 6.2 V。当纸的阻值降低到计算的关键阻值 10.7 $\text{M}\Omega$ 以下时，电压比较器关闭继电器，关掉计时器，打开红色 LED 和 98 dB 警报。另外，在穿透



a 适用于环境试验的探头系统图片



b 组装后与探测电路连接

图3 适用于环境试验的探头系统

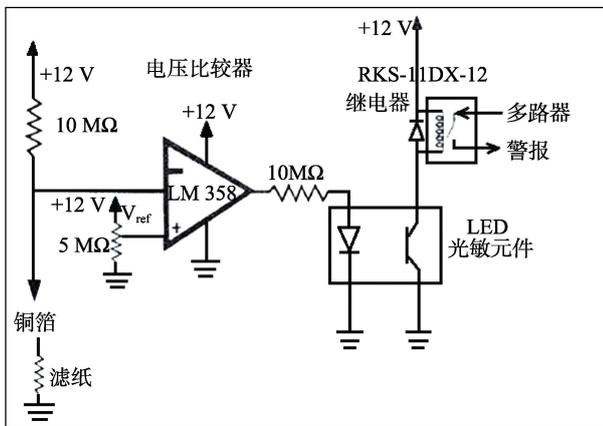


图4 探测电路

之后，铜箔和合金薄片之间的 10 MΩ 电阻限制二者之间的电流流动低至 1.2 μA。

4 最大蚀坑深度随时间的变化

海洋大气环境的主要特点是空气中含有以盐粒或饱和盐水水滴形态存在的氯化物，Cl⁻具有很强的侵蚀性。另外，由于海洋大气环境相对湿度较高，且氯化物沉降在铝合金结构表面具有较高吸湿性，所以易在表面凝结形成一定厚度的液膜，从而溶解更多的氧，加速腐蚀进程。针对以上典型环境因素的分析，以中性盐雾试验条件模拟海洋大气环境，使其经受海洋大气环境中显著腐蚀因子 Cl⁻的作用。

利用薄片穿透法开展不同厚度 2A97 和 AA2024 铝合金薄片的中性盐雾试验，两种铝合金在盐雾试验中的最大蚀坑深度-穿透时间数据见表 2。可以看出，随着试验时间的延长，铝合金最大蚀坑深度不断增大。最大蚀坑深度与时间并不呈线性关系，如图 5 所示，也与传统铝合金增速逐渐变缓的指数函数关系不同^[12]。最终建立最大蚀坑深度随时间变化的数学模型仍需要进一步积累不同厚度铝合金薄片的穿透时间的数据。

表 2 两种铝合金试样最大蚀坑深度与穿透时间

薄片厚度/mm	试样编号	不同薄片厚度对应的穿透时间/h	
		2A97 铝合金	AA2024 铝合金
0.25	1	7.0	4.0
	2	4.0	7.0
	3	5.0	4.0
	平均值	5.3	5.0
0.30	4	10.0	4.5
	5	8.0	13.2
	6	13.3	11.5
平均值	10.4	9.7	
0.40	7	16.0	15.8
	8	24.0	13.5
	9	16.5	15.9
	平均值	18.8	15.1

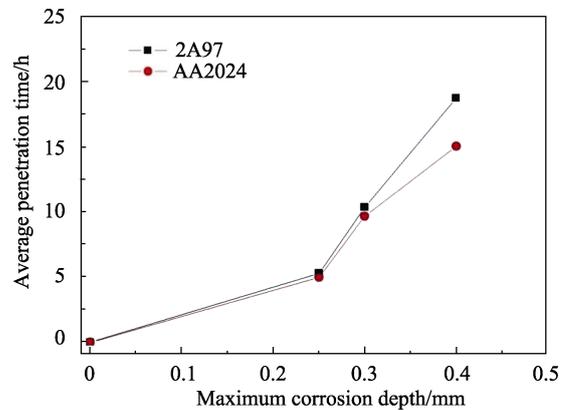


图5 两种铝合金试样最大蚀坑深度与穿透时间的关系

比较 2A97 和 AA2024 铝合金在盐雾试验中的最大蚀坑深度-穿透时间数据，发现两种铝合金达到相同的最大蚀坑深度用时基本相当。值得注意的是，当蚀坑深度较大（穿透时间较长）时，出现了 2A97 铝合金最大蚀坑深度扩展速率较低的情况。这可能是因为铝合金的腐蚀性能在很大程度上受到了合金化学成分的影响。与 2A97 铝合金相比，AA2024 铝合金由于含有较高的铜元素（2A97 铝合金铜的质量分数为 2.0%~3.2%，AA2024 铝合金为 4.45%），在合金

表面存在第二相粒子、析出物等铜元素聚集区域,且更容易在腐蚀过程中通过溶解和再沉积作用形成新的铜元素聚集区域^[13]。这些铜元素聚集区域与合金基体耦合形成局部腐蚀原电池,诱发铝阳极溶解,促进腐蚀进一步扩展。另外,通过前文中关于海洋大气环境中 2A97 铝合金的腐蚀类型的研究,2A97 铝合金在海洋大气环境暴露过程中发生深入合金内部的严重点蚀。作为对比,据文献[14]报道,AA2024 铝合金在海洋大气环境下主要发生晶间腐蚀。这种情况下,铝合金主要在晶界区域受到影响,腐蚀区域细窄。与发生点蚀的试件相比,相同的合金体积发生腐蚀后,腐蚀区域在合金内部扩展的距离较长。因此,主要腐蚀类型为点蚀的 2A97 铝合金的最大蚀坑深度发展速率较慢。

5 结论

1) 经过海洋大气环境暴露试验后,2A97 铝合金发生了深入合金内部的严重点蚀,腐蚀坑通过小开口连接合金表面。

2) 建立了一种可以确定铝合金最大蚀坑深度的薄片穿透法,将薄片试样置于暴露试验场或盐雾试验箱内进行环境试验。通过检测薄片试样背面电解液的出现时间,确定环境试验中蚀坑穿透薄片试样的时间,通过测量不同厚度薄片试样的穿透时间,确定最快生长局部腐蚀点的深度(即试样厚度)和试验时间(即穿透时间)的关系。

3) 中性盐雾试验环境下,达到相同的最大蚀坑深度,2A97 铝合金与 AA2024 铝合金用时基本相当。

参考文献:

- [1] BURLEIGH T D. The Postulated Mechanisms for Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys: A Review of the Literature 1980-1989[J]. *Corrosion*, 1991, 47(2): 89-98.
- [2] WALL F D, STONER G E. The Evaluation of the Critical Electrochemical Potentials Influencing Environmentally Assisted Cracking of Al-Li-Cu Alloys in Selected Environments[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(5): 835-853.
- [3] CONDE A, FERNANDEZ B J, DE DAMBORENEA J J. Characterization of the SCC Behaviour of 8090 Al-Li Alloy by Means of the Slow-strain-rate Technique[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(1): 91-102.
- [4] BAYOUMI M R. The Mechanics and Mechanisms of Fracture in Stress Corrosion Cracking of Aluminium Alloys[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1996, 54(6): 879-889.
- [5] NAJJAR D, MAGNIN T, WARNER T J. Influence of Critical Surface Defects and Localized Competition between Anodic Dissolution and Hydrogen Effects during Stress Corrosion Cracking of a 7050 Aluminium Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 238(2): 293-302.
- [6] FRANKEL G S. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(6): 2186-2198.
- [7] SEHGAL A, LU D, FRANKEL G S. Pitting in Aluminum Thin Films: Supersaturation and Effects of Dichromate Ions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(8): 2834-2840.
- [8] 刘治国, 颜光耀, 吕航. 7B04 铝合金服役环境下点蚀表面损伤特征研究[J]. *环境技术*, 2017, 35(5): 46-49.
- [9] HUNKELER F, BOHNI H. Determination of Pit Growth Rates on Aluminum Using a Metal Foil Technique[J]. *Corrosion*, 1981, 37(11): 645-650.
- [10] 骆晨, ALBU S P, 孙志华, 等. 硼酸-硫酸阳极氧化 2A97 Al-Cu-Li 合金在热带海洋大气环境中的初期腐蚀机理[J]. *材料工程*, 2016, 44(9): 8-15.
- [11] 骆晨, 王强, 孙志华, 等. 热带海洋大气环境下 2A97 铝锂合金的初期腐蚀机理[J]. *腐蚀与保护*, 2015, 36(Z2): 49-54.
- [12] 刘明, 蔡健平, 孙志华, 等. 7B04 铝合金海洋性大气腐蚀研究[J]. *装备环境工程*, 2010, 7(6): 163-166.
- [13] HASHIMOTO T, ZHANG X, ZHOU X, et al. Investigation of Dealloying of S Phase (Al_2CuMg) in AA 2024-T3 Aluminium Alloy Using High Resolution 2D and 3D Electron Imaging[J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 157-164.
- [14] 孙霜青, 郑奔非, 李德富, 等. LY12 铝合金的长期大气腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2009, 29(6): 442-446.