

航空用2D12铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究

罗来正^{1,2}, 肖勇^{1,2}, 陈智君^{1,2}, 王通洲¹, 舒畅^{1,2}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 在海南万宁试验站开展2D12铝合金海洋大气暴露试验,通过质量损失分析、力学性能分析和金相显微形貌分析,研究了2D12铝合金在海洋大气环境中腐蚀的规律和行为。结果表明,2D12铝合金的腐蚀质量损失与暴露时间的关系可用幂函数回归;随暴露时间的延长,2D12铝合金的抗拉强度先下降、后趋于平稳,断后伸长率则逐渐降低;金相显微分析表明,2D12铝合金的腐蚀由初始的点蚀逐渐发展成晶间腐蚀。

关键词: 2D12铝合金; 海洋大气环境; 暴露试验; 腐蚀质量损失; 力学性能

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)04-0039-03

Research on Corrosion Behavior of 2D12 Aluminum Alloy for Aircraft in Marine Atmospheric Environment

LUO Lai-zheng^{1,2}, XIAO Yong^{1,2}, CHEN Zhi-jun^{1,2}, WANG Tong-zhou¹, SHU Chang^{1,2}

(1. No.59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;
2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: Marine atmospheric exposure test of 2D12 aluminum alloy was carried out in Wanning exposure site. The corrosion rule and behavior of 2D12 aluminum alloy were investigated by weight loss, mechanical property, and micrographic morphology analysis. The result showed that the relationship between weight loss and exposure time of 2D12 aluminum alloy can be regressed by power function; the tensile strength of 2D12 decreases first with exposure time and then reach balanced with further increasing exposure time; the percentage elongation after fracture of 2D12 decreases with increasing exposure time. The micrographic morphology analysis showed that 2D12 aluminum alloy corrosion develops from pit corrosion into intergranular corrosion.

Key words: 2D12 aluminum alloy; marine atmospheric environment; exposure test; weight loss; mechanical property

2D12铝合金是一种Al-Cu-Mg系的中强度铝合金,相当于美国的2124铝合金,是在2A12合金基础上降低铁、硅杂质含量,并采用特殊生产工艺生产的,具有较好的抗拉强度和塑性,广泛应用于飞机的

收稿日期: 2012-03-27

作者简介: 罗来正(1983—),男,江西上饶人,硕士,主要研究方向为装备自然环境试验与环境适应性评价。

承力构件^[1]。然而,若长期暴露于富含氯离子的海洋大气环境中,2D12 铝合金表面形成的产物保护膜会遭到破坏^[2-3],使得腐蚀加速,严重威胁到飞机整机服役的安全性^[4]。目前,对于2D12 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究鲜见报道。文中通过对2D12 铝合金在海南万宁大气环境中进行暴露试验,研究其在海洋大气环境中的腐蚀规律与行为,为2D12 铝合金在海洋环境中的应用提供一定的参考。

1 试验

1.1 试样

试验材料是2D12 铝合金板材,其化学成分见表1。所用试样有两种,即测定腐蚀质量损失的试样(100 mm × 50 mm × 5 mm)及拉伸试样。

表1 2D12 铝合金成分

Table 1 Chemical composite of 2D12 aluminum alloy

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Al
质量分数 %	0.20	0.30	3.8 ~ 4.9	0.3 ~ 0.9	1.2 ~ 1.8	0.05	0.10	0.10	余量

1.2 自然环境暴露试验

试验场位于属热带海洋环境的海南万宁市。试样暴露于万宁试验站户外平台上,朝南放置并与水平成45° 倾角,大气暴露试验方法参照 GB/T 14165—2008 执行。试验周期分别为1,2,3,4 a。

1.3 试样检测与分析

质量损失分析参照 HB 5257—1983 执行,力学性能测定参照 GB/T 228—2002 执行。微观形貌分析方法为:将试样垂直剖开,并抛光断面,用 Observe. A1m 型金相显微镜观察试样的腐蚀形态。

2 试验结果与讨论

2.1 大气腐蚀变化规律及预测

图1是2D12 铝合金在万宁试验站的腐蚀质量损失随暴露时间的变化曲线,该曲线由以下幂函数拟合所得^[5-7]:

$$D = At^n \tag{1}$$

式中: D 为腐蚀质量损失, g/m^2 ; t 为暴露时间, a; A 和 n 为常数, A 相当于试样第1年的腐蚀质量损失, n 为腐蚀产物膜对基体的保护能力的量度^[8]。若 $n < 1$,则腐蚀速率是一个减缓过程,说明腐蚀产物具有保护作用;若 $n > 1$,则腐蚀是不断加速过程;若 $n = 1$,说明腐蚀速率与时间呈线性关系^[9]。

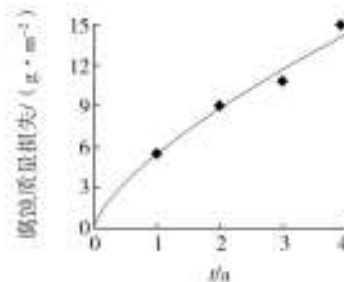


图1 2D12 铝合金腐蚀质量损失随时间的变化

Fig. 1 Changing curve of weight loss of 2D12 aluminum alloy with exposure time

拟合得到的公式为:

$$D = 5.48t^{0.69} \tag{2}$$

式中: $n = 0.69$,表明腐蚀产物膜对基体有一定的保护作用。拟合的相关系数 R^2 为0.98,表明2D12 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀质量损失随暴露时间的变化趋势遵循幂函数规律。

2.2 力学性能变化规律

图2是2D12 铝合金力学性能随暴露时间的变化曲线。从图2可知,在暴露初期,铝合金的抗拉强度随暴露时间的延长先下降,之后趋于平稳,并由原始的457 MPa降至416 MPa,暴露4 a后的抗拉强度保持率达91%,保持了较好的抗拉性能。同时还可以看出,铝合金的断后伸长率随暴露时间的延长逐渐降低,暴露4 a后由初始的20%降至8%,下降了60%,说明材料塑性下降明显,且其下降速率比抗拉

强度更快。

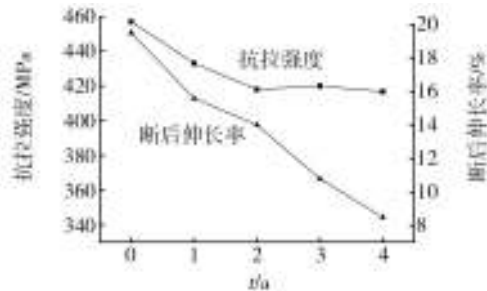


图2 2D12铝合金力学性能随时间的变化

Fig. 2 Changing curve of mechanical property of 2D12 aluminum alloy with exposure time

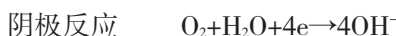


图3 2D12铝合金暴露不同时间的金相显微照片(200×)

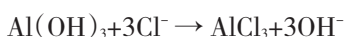
Fig. 3 Micrographs of 2D12 aluminum alloy exposed for different time (200×)

上述变化表明,随着暴露时间的延长,在大气中Cl⁻的作用下,2D12铝合金表面钝化膜的局部破坏越来越严重。腐蚀过程的反应如下^[11-12]:

第1阶段,2D12铝合金受大气中水的作用,最初形成Al(OH)₃,反应式如下:



第2阶段,空气中的Cl⁻通过竞争吸附,逐渐取代Al(OH)₃表面上的OH⁻,生成AlCl₃,反应式如下:



3 结论

1) 2D12铝合金暴露在万宁海洋大气环境中,腐蚀质量损失随暴露时间的变化趋势遵循幂函数 $D = At^n$ 。

2) 随暴露时间的延长,2D12铝合金的抗拉强度呈现先下降、后接近平稳的趋势,暴露4 a后仍具有较好的抗拉性能。断后伸长率随暴露时间的延长而逐渐降低,且其下降速率比抗拉强度更大。

3) 随着暴露时间延长,2D12铝合金的腐蚀逐渐

2.3 形貌分析

图3是2D12铝合金在海洋大气中进行暴露试验后的金相显微照片。由图3可知,2D12铝合金的原始金相呈现α-Al强化相。在含Cl⁻的海洋大气环境中暴露1 a后,样品很快出现点蚀现象,其腐蚀坑深度达到0.02 mm;暴露2 a后,随着蚀坑的不断增大,在蚀坑的底部逐渐产生裂纹,并且金属基体内部出现明显沿晶界的网状裂纹^[10];暴露3 a后,沿晶界的网状裂纹向基体内部不断延伸;暴露4 a后,最大腐蚀深度达到0.19 mm。

由点蚀发展成晶间腐蚀,同时在空气中Cl⁻的作用下,其表面钝化膜的局部破坏越来越严重。

参考文献:

- [1] 孙志华,刘明辉,张晓云,等. 2D12铝合金腐蚀性能研究[J]. 航空材料学报,2006,26(3):297—298.
- [2] GRAEDER T E. Corrosion Mechanism for Aluminum Exposed to the Atmosphere[J]. Journal of Electrochemical Society, 1989, 136:204—210.
- [3] 王玲,宣卫芳,牟献良. 2A11铝合金/碳钢偶接件在强化自然环境条件下的腐蚀特征[J]. 表面技术,2011,40(5):1—4.
- [4] 刘明,蔡健平,孙志华,等. 7B04铝合金海洋大气腐蚀研究[J]. 装备环境工程,2010,7(6):163—166.
- [5] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京:航空工业出版社,2003:111—112.
- [6] 宣卫芳. 装备与自然环境试验(提高篇)[M]. 北京:航空工业出版社,2011:6—7.
- [7] 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.
- [8] 孙霜青,郑弃非,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.

(下转第51页)

且随着老化温度的升高,失效时间快速缩短,完全不能满足尼龙隔热条的使用要求。

2) 普通的受阻酚/亚磷酸酯体系能有效提高尼龙隔热条材料的耐老化性能,但受限自身的耐高温性能及添加量因素,在“140 ℃, 1000 h”的老化条件下不能满足国家标准的要求。

3) 胺类抗氧化剂与受阻酚复配使用时可产生协同效应,与普通的受阻酚/亚磷酸酯体系相比,添加总量相同时,在“140 ℃, 1000 h”的老化条件下能满足国家标准的要求。

4) 少量碳自由基捕获剂的添加,可大大提高尼龙隔热条材料的耐老化性能,经1800 h热氧老化后,拉伸强度保持率仍高达40%。尤其是在180 ℃老化1000 h后,拉伸强度仍大于50 MPa,远远超出国家标准的要求。

5) 根据 Arrhenius 定律,预测未添加抗氧化剂的尼龙隔热条材料在35 ℃使用条件下的静态使用寿命仅4.34 a,而添加了受阻酚/亚磷酸酯/碳自由基捕获剂三元复配抗氧化体系的尼龙隔热条则高达57.05 a。

参考文献:

- [1] 董传钦. 工程塑料在湿热气候下大气老化性能[J]. 塑料工业, 1983(4): 34—39.
 - [2] GB/T 23615.1—2009, 铝合金建筑型材用辅助材料第1部分: 聚酰胺隔热条[S].
 - [3] JAIN A, VIJAYAN K. Effect of Thermal Ageing on Nylon 66 Fibres[J]. Journal of Materials Science, 2002(37): 2623—2633.
 - [4] GETAL Subiman. Thermal Degradation and Ageing of Segmented Polyamide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000(67): 427.
 - [5] 董国君, 陈天舒. 尼龙66耐光、耐热性能研究[J]. 化学工程师, 2004(9): 61—62.
 - [6] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
 - [7] 陈跃良, 刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2010(4): 49—56.
 - [8] 王俊, 揭敢新. 高聚物的老化试验[J]. 装备环境工程, 2005(3): 47—53.
 - [9] 吴曼林, 唐其环, 万军. 加速寿命试验与高加速寿命试验的比较分析[J]. 装备环境工程, 2007(2): 43—44, 54.
 - [10] RICHARD T, BRUNO D W, DLUC Baere. Standard Test Methods for Polymer Biodegradation in Solid Waste Treatment Systems[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1992(67): 359—360.
 - [11] 李荣福, 孙涛, 胡兴洲. 聚酰胺热氧稳定化研究[J]. 合成材料老化与应用, 1998(4): 7—17.
 - [12] YPRACHTICKYD V. Possibilities for Cooperation in Stabilizer Systems Containing a Hindered Piperidine and a Phenolic Antioxidant Xidanta Review[J]. Polym Degrad Stab, 1990(27): 227—231.
 - [13] PADRON Chirinos. A Spectroscopic Study of the Interaction between Hindered Amines and High Molecular Weight Phenols during the Natural Weathering of Polypropylene Films[J]. Polym Degrad Stab, 1990(29): 49—64.
 - [14] RRBEK Luckij. Photostabilizing Effect of Hindered Piperidine Compounds Interaction between Hindered Phenols and Hindered Piperidines[J]. Polym Photochem, 1984(5): 351—384.
 - [15] Allen N S. Light Stabilizer Antioxidant and Pigment Interactions in the Thermal and Photochemical Oxidation of Polyethylene Films[J]. Polym Degrad Stab, 1989(24): 17—31.
 - [16] 李兰艳, 李光吉, 李超, 等. 尼龙6在热氧老化中的性能与结构变化[J]. 塑料科技, 2009(12): 36—41.
 - [17] 孟鑫, 辛忠. 聚合物用碳自由基捕获剂的最新研究进展[J]. 现代化工, 2006(7): 13—17.
 - [18] 李荣福, 胡兴洲. 聚酰胺热氧化降解机理[J]. 高分子学报, 2000(2): 136—146.
 - [19] 杨海, 辛忠. 聚合物防老化稳定剂的协同作用机理[J]. 中国塑料, 2002, 16(11): 57—62.
 - [20] 刘子毅, 牟献良, 曾祥丽, 等. 弹用聚酰胺材料老化试验研究[J]. 装备环境工程, 2006(2): 60—62.
 - [21] 魏晓丽. 聚丙烯土工布纤维抗老化性能研究与测试[D]. 天津: 天津工业大学, 2003.
 - [22] 化学工业部合成材料研究所. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
-
- (上接第41页)
- [9] 崔继红, 蔡建平, 贾成厂. 盐雾环境下高强铝合金的点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 197—202.
 - [10] 苏艳, 李凌杰, 舒畅, 等. 高强铝合金海洋大气环境剥层腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 180—182.
 - [11] 周和荣, 李晓刚, 董芳超. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 1—9.
 - [12] 马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 155—161.