

2297-T87 铝锂合金用于大气腐蚀性的比较

骆晨, 孙志华, 汤智慧, 陆峰

(中国航发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** 利用铝锂合金的大气腐蚀试验结果评价大气腐蚀性。**方法** 对第三代铝锂合金 2297-T87 在 6 个自然环境试验站户外暴露后的腐蚀质量损失、腐蚀速率、腐蚀深度、拉伸性能进行分析, 综合评价各地区大气腐蚀性。**结果** 2297-T87 铝锂合金在团岛、万宁、永兴岛暴露 1 年后出现显著腐蚀, 腐蚀质量损失和腐蚀速率约为江津的 2 倍、西双版纳的 4 倍, 北京的腐蚀质量损失和腐蚀速率最低。合金最大腐蚀深度的变化趋势与腐蚀质量损失和腐蚀速率的变化趋势一致。观察横截面发现, 在万宁、永兴岛、江津暴露后, 合金发生严重的点蚀, 在腐蚀产物覆盖区域下方形成不规则蚀坑, 而在团岛暴露后, 合金内部发生晶间腐蚀。合金在江津、永兴岛、万宁、团岛暴露后的拉伸性能仍比较接近, 且拉伸强度保持率在 90% 以上。**结论** 将 2297-T87 铝锂合金暴露 1 年后的腐蚀质量损失、腐蚀速率、腐蚀深度作为表征指标, 获得各试验站的大气腐蚀性顺序为: 北京<西双版纳<江津<永兴岛<万宁<团岛。

关键词: 大气腐蚀; 大气腐蚀性; 铝锂合金; 自然环境试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.05.002

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)05-0010-08

Comparison of Atmospheric Corrosivity of 2297-T87 Al-Cu-Li Alloy

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

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

ABSTRACT: The paper aims to evaluate the atmospheric corrosivity by the results of atmospheric corrosion testing of Al-Cu-Li alloy. Corrosion weight loss, corrosion rate, corrosion depth and tensile properties of a 3rd generation Al-Cu-Li alloy 2297-T87 after outdoor exposure in six natural environmental test sites were analyzed to systematically evaluate the atmospheric corrosivity in different regions. Corrosion was evident in 2297-T87 Al-Cu-Li alloy after exposure in Tuandao, Wanning and Yongxing Island. The corresponding corrosion weight loss and corrosion rate were approximately 2 times of those in Jiangjin, and 4 times of those in Xishuangbanna. Corrosion weight loss and corrosion rate in Beijing were the lowest. The changing trend of maximum corrosion depth of the alloy was in line as the corrosion weight loss and corrosion rate. Cross-sectional examination revealed severe pitting in the alloy after exposure in Wanning, Yongxing Island and Jiangjin with irregular pits formed underneath the corrosion product region. Intergranular corrosion was evident in the alloy after exposure in Tuandao. The tensile

收稿日期: 2020-03-16; 修订日期: 2020-04-18

Received: 2020-03-16; Revised: 2020-04-18

基金项目: 国防科技工业技术基础科研项目 (JSHS2017213B001)

Fund: National Defense Science, technology and Industrial Technology Basic Scientific Research Project (JSHS2017213B001)

作者简介: 骆晨 (1984—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为环境试验与观测、腐蚀与防护。

Biography: LUO Chen (1984—), Male, Ph. D., Researcher, Research focus: environmental testing and observation, corrosion and protection.

properties of alloy in Jiangjin, Yongxing Island, Wanning and Tuandao were similar and the tensile stress retention was over 90%. Using corrosion weight loss, corrosion rate and corrosion depth as characterization index, the sequence of atmospheric corrosivity in different test sites is determined as Beijing < Xishuangbanna < Jiangjin < Yongxing Island < Wanning < Tuandao.

KEY WORDS: atmospheric corrosion; atmospheric corrosivity; Al-Cu-Li alloy; natural environmental test

准确评价和描述材料在自然环境中的腐蚀程度和行为是军工产品合理选材和提高使用寿命的重要保证^[1]。材料在自然环境中的腐蚀随环境因素的变化存在很大差别^[2-3]。

许多学者直接对环境因素进行检测, 根据各种因素的权重计算大气腐蚀性, 或主要从温度、湿度、污染物三个方面对大气腐蚀性进行分类^[4-6]。一般认为, 在各类环境因素中, 对腐蚀影响最大的是相对湿度。GB/T 15957—1995《大气环境腐蚀性分类》根据相对湿度的大小, 将大气环境分为干燥型 (<60%)、普通型 (60%~75%) 和潮湿型 (>75%) 三种。王振尧等^[3]根据相对湿度将我国大气腐蚀区域划分为五个区: 未腐蚀区 (<60%), 包括新疆、西藏、青海、宁夏、甘肃、内蒙等广大西部区域; 弱腐蚀区 (60%~70%), 包括黄河以北广大地区; 轻腐蚀区 (70%~75%), 包括黄河以南、长江以北广大地区; 中腐蚀区 (75%~80%), 包括长江以南广大地区; 较强腐蚀区 (>80%), 包括海南岛、雷州半岛及西双版纳热带湿润地区。相对湿度主要影响材料表面形成潮气薄膜的时间。墨淑芬等^[7]采用大气监测电池 (ACM) 记录润湿时间^[8], 以薄膜电化学电池的电流讯号反映大气腐蚀性的强弱, 采用“湿”时间分段积分法, 来比较腐蚀量的大小^[9]。除了相对湿度、潮气薄膜形成时间, 影响大气腐蚀的关键因素还有二氧化硫和盐粒子的含量。因此, 根据污染物的性质和状况, 大气环境可分为乡村大气、城市大气、工业大气和海洋大气^[5,10]。

另外, 也可以利用低碳钢、高纯锌等金属材料的大气腐蚀试验结果对不同地区的大气腐蚀性进行排序, 直观显示材料在不同地区的大气腐蚀情况。相关大气腐蚀性分级技术形成了 GB/T 19292.1—2018《金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性 第 1 部分: 分类、测定和评估》(等效于 ISO 9223: 2012 Corrosion of Metals

and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification, Determination and Estimation) 等标准方法。以已知的大气腐蚀性的 6 个环境作为标本, 汪学华等^[11]还采用模糊模式识别技术, 对未知大气腐蚀性进行识别。吴超等^[12]采用有序样本聚类方法对国内自然环境试验站积累的碳钢腐蚀速率进行分析, 将大气腐蚀性的等级细化为 10 级。

第三代铝锂 (Al-Cu-Li) 合金具有比强度高、刚度高、韧性好的特点, 同时在各向异性方面较上一代铝锂合金有大幅度降低, 因此, 在飞行器结构制造领域应用前景广泛。然而, 由于含较高质量分数的铜元素和锂元素, 铝锂合金化学性质活泼^[13-14], 易于与外界环境发生反应, 在合金表面形成腐蚀^[15-17]。影响铝锂合金腐蚀的环境因素与影响其他金属材料腐蚀的环境因素存在差异, 根据低碳钢、高纯锌试验结果确定的大气腐蚀性不一定适用于铝锂合金。

利用铝锂合金的大气腐蚀试验结果评价大气腐蚀性的研究还未见报道。文中对典型的第三代铝锂合金 2297-T87 大气腐蚀后的腐蚀质量分数、腐蚀速率、腐蚀深度、拉伸性能进行分析, 综合评价北京、团岛、江津、西双版纳、万宁、永兴岛等地区的大气腐蚀性。

1 实验

1.1 材料和试样

采用国产第三代铝锂合金 2297-T87 冷轧厚板制备试样, 其名义化学成分见表 1^[18]。用于户外暴露的外观试样和腐蚀质量损失试样为四边形板状, 尺寸为 100 mm×50 mm×1 mm; 拉伸试样尺寸为 M16×110 mm。机械加工后, 户外暴露前, 所有试样应在丙酮浴中超声波清洗除油, 并以冷空气流干燥。

表 1 2297-T87 铝锂合金名义化学成分

Tab.1 Nominal chemical composition of 2297-T87 Al-Cu-Li alloy

元素	Cu	Li	Mn	Zr	Ti	Mg	Zn	Fe	Si	Al
质量分数/%	2.5 ~ 3.1	1.1 ~ 1.7	0.1 ~ 0.5	0.08 ~ 0.15	0.12	0.25	0.05	0.10	0.10	Bal.

1.2 户外暴露

试样经称量后, 在北京、团岛、江津、西双版纳、万宁、永兴岛等 6 个自然环境试验站进行户外暴露。各试验站气象因素和污染物参数见表 2^[19]。按照 GB/T

14165—2008《金属和合金 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求》, 在上述自然环境试验站进行合金外观试样、腐蚀质量损失试样和拉伸试样各 3 件的户外暴露, 试样与水平呈 45°朝南露天放置, 暴露时间为 1 年。

表 2 6 个自然环境试验站的环境参数
Tab.2 Environmental factors for the six natural environmental test sites

自然环境 试验站	气候类型	平均 温度/℃	平均 湿度/%	日照 时数/h	辐射总量/ (MJ·m ⁻²)	降雨总 量/mm	雨水 pH	c_{Cl^-} / (mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	c_{SO_2} / (mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)
北京	温带乡村气候	11.8	60	1591	3548	458	6.0	0.0049 ^[20]	0.4415 ^[20]
云南西双版纳	热带雨林气候	21.6	84	1506	3651	1367	6.6	0.0031 ^[21]	0.0203 ^[21]
重庆江津	亚热带酸雨气候	18.5	81	1392	2975	1203	4.6	0.0074 ^[22]	0.8145 ^[22]
三沙永兴岛 ^[23]	热带海洋气候	27.1	82	2700	6188 ^[24]	1600	—	0.2532 ^[25]	—
海南万宁	热带海洋气候	24.6	86	2154	4826	1942	5.4	0.3694 ^[21]	0.0615 ^[25]
青岛团岛 ^[23]	温带海洋气候	12.9	75	2078 ^[26]	—	597	6.5	0.3874	0.6470

1.3 性能测试与表征

1) 腐蚀产物的清除。户外暴露后,按照 GB/T 16545—2015《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》,采用化学法清除 2297-T87 铝锂合金板状试样表面的腐蚀产物。首先,在流水中用软毛刷对试样进行轻微机械清洗,去除疏松或附着不牢固的腐蚀产物。然后,将试样浸入 20~25 ℃硝酸(HNO₃, $c=1.42$ g/mL)溶液中,一定时间后从溶液中取出,再次轻刷,并重复几次(累计 5 min),以去除变松动的腐蚀产物。最后,用去离子水充分清洗,并用吹风机吹干,放入干燥器内冷却至室温,以供称量。化学法清除腐蚀产物使用的化学药品为分析纯级,溶液使用去离子水现行配制。

2) 腐蚀速率的测定。试样表面腐蚀产物清除后,称量,精确到 0.1 mg。通过标准试样单位面积的质量损失,计算得到腐蚀速率,由此推断暴晒点的大气腐蚀性。

2297-T87 铝锂合金的腐蚀速率,按式(1)计算:

$$r_{\text{corr}}=\Delta m/(A \cdot t) \quad (1)$$

式中: r_{corr} 为腐蚀速率, g/(m²·a); Δm 为质量损失, g; A 为表面面积, m²; t 为暴晒时间, a。

腐蚀速率 r_{corr} 也可以用 $\mu\text{m}/\text{a}$ 来表达,按式(2)计算:

$$r_{\text{corr}}=\Delta m/(A \cdot \rho \cdot t) \quad (2)$$

式中: ρ 为密度, g/cm³。

3) 横截面金相和最大腐蚀深度。将板状外观试样切割成 2 cm×2 cm 的方块,嵌入环氧树脂,树脂固化至少 12 h。用 600# SiC 砂纸将试样研磨至平坦,再用 1200# 砂纸接着研磨 5~10 min。然后用 6 μm 金刚石膏抛光 30 min,去除划痕等研磨缺陷,再用 1 μm 金刚石膏继续抛光试样 5~10 min。研磨过程中使用自来水,抛光过程中使用无水润滑剂,确保试样表面不被腐蚀。最后,试样在酒精中超声清洗,并冷风干燥。

4) 拉伸性能。按照 GB/T 228.1—2010《金属材料 拉伸试验 第 1 部分 室温试验方法》,在室温下,用美国英斯特朗公司生产的 Instron 5882 液压伺服万能试验机测试 2297-T87 铝锂合金试样的拉伸强度、

屈服强度等。测试结果取每组 3 个平行试样的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀性能

2.1.1 表面形貌观察

观察 2297-T87 铝锂合金在北京、西双版纳、江津、团岛、万宁和永兴岛自然环境试验站经历户外暴露后的形貌变化,发现试样都出现了不同程度的腐蚀。图 1a 为 2297-T87 铝锂合金在北京自然环境试验站户外暴露 1 年后的照片,表面有零星分布的锈点,即腐蚀产物(Al(OH)₃·xH₂O)覆盖区域,覆盖区域直径在几十至几百微米之间。2297-T87 铝锂合金在热带雨林大气环境(见图 1b)和亚热带湿热大气环境(见图 1c)户外暴露 1 年后产生分散性白色沉淀,相较于图 1a,合金表面腐蚀产物明显增多。图 1d—f 为 2297-T87 铝锂合金在团岛、万宁、永兴岛自然环境试验站(即温带或热带海洋大气环境)暴露 1 年后的照片,可见合金表面形成了大量腐蚀产物,腐蚀趋于严重。

2.1.2 腐蚀质量损失、腐蚀速率和腐蚀深度分析

户外暴露 1 年后,2297-T87 铝锂合金的腐蚀质量损失和腐蚀速率如图 2a 所示。将自然环境试验站按照腐蚀质量损失和腐蚀速率从小到大的顺序排列,则获得各试验站大气腐蚀性的顺序为:北京<西双版纳<江津<永兴岛<万宁<团岛。相应气候的大气腐蚀性顺序为:暖温带亚湿润半乡村气候<热带雨林气候<亚热带湿热气候<热带海洋岛礁气候<热带海洋气候<温带海洋工业气候。其中,永兴岛、万宁、团岛的大气腐蚀性居前三位。按 1 年的腐蚀速率比较,三地腐蚀质量损失和腐蚀速率约为处于内陆的江津 2 倍;江津的腐蚀质量损失和腐蚀速率又约为同处于湿热气候但受工业和城市污染较小的西双版纳的 2 倍;北京的腐蚀质量损失和腐蚀速率最低,仅为团岛的 13%。2297-T87 铝锂合金腐蚀质量损失和腐蚀速率的排序结果与之前描述的形貌变化结果一致。

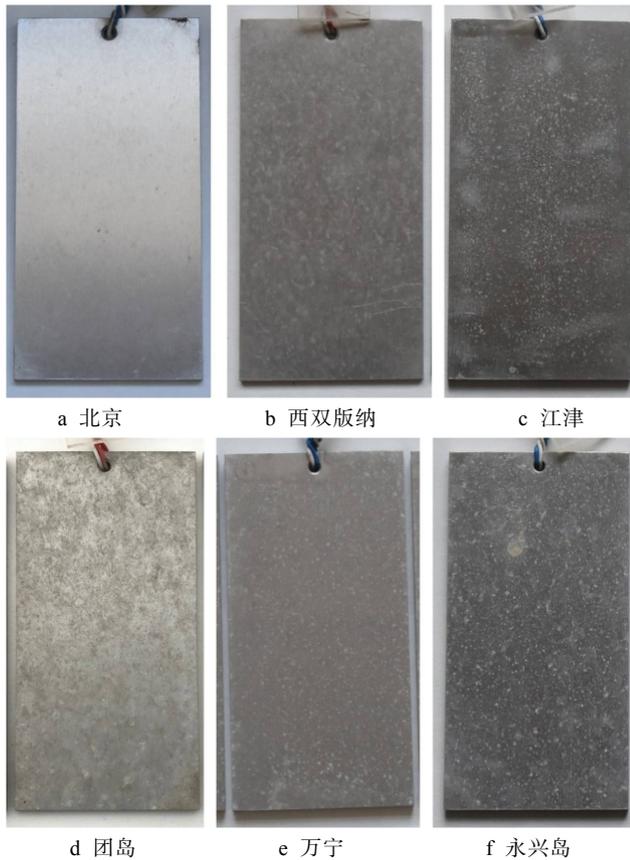


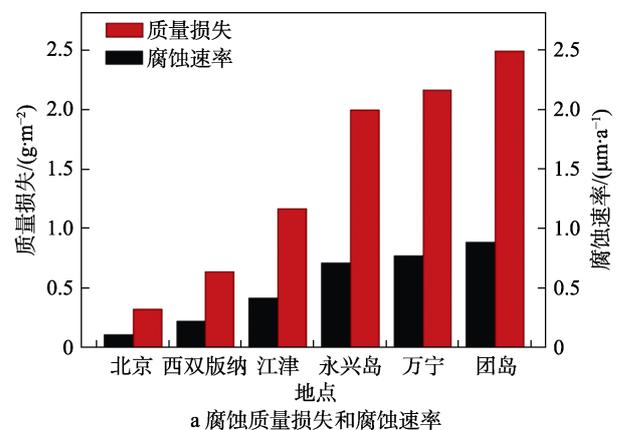
图 1 2297-T87 铝锂合金在各自然环境试验站户外暴露 1 年后的照片

Fig.1 Photographs of 2297 Al-Cu-Li alloy after 1 year of exposure in natural environmental test sites: a) Beijing; b) Xishuangbanna; c) Jiangjin; d) Tuan island; e) Wanning; f) Yongxing island;

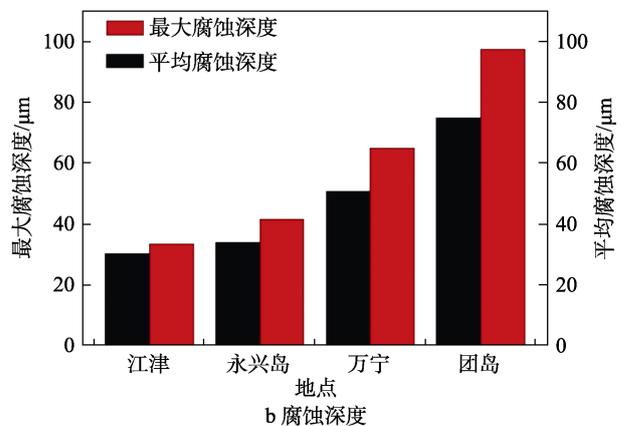
对比永兴岛、万宁、团岛三地户外暴露 2297-T87 铝锂合金的腐蚀质量损失和腐蚀速率发现, 团岛地区明显高于万宁和永兴岛地区。2297-T87 铝锂合金户外暴露 1 年后, 团岛地区的腐蚀质量损失和腐蚀速率分别为 2.4900 g/m^2 和 $0.8925 \text{ }\mu\text{m/a}$, 万宁地区为 2.1633 g/m^2 和 $0.7754 \text{ }\mu\text{m/a}$, 而永兴岛为 1.9967 g/m^2 和 $0.7157 \text{ }\mu\text{m/a}$ 。这与团岛地区的 Cl^- 浓度略高于万宁、永兴岛地区, 而 SO_2 浓度明显高于这两个地区有关。2297-T87 铝锂合金永兴岛地区的腐蚀质量损失和腐蚀速率结果在三种海洋大气环境中最低, 这与该地区的空气污染程度较小有关。

2297-T87 铝锂合金户外暴露 1 年后的腐蚀深度如图 2b 所示。由于在北京和西双版纳暴露 1 年后 2297-T87 铝锂合金的腐蚀程度较低, 为了获得有意义的腐蚀深度数据分析结果, 只对江津、永兴岛、万宁、团岛的暴露结果进行比较。发现最大腐蚀深度的变化趋势与腐蚀质量损失和腐蚀速率的变化趋势一致, 表明大气腐蚀性按照江津、永兴岛、万宁、团岛的顺序增强。从最大腐蚀深度的数值来看, 团岛地区的最大腐蚀深度是江津地区的 2 倍左右, 这也与腐蚀

质量损失和腐蚀速率的结果一致。永兴岛的最大腐蚀深度只比江津地区略高, 处于同一水平, 而比团岛的最大腐蚀深度小很多。这说明尽管腐蚀速率和最大/平均腐蚀深度都是表征合金经历户外暴露后在厚度方向减薄程度的数据, 但存在明显差异。永兴岛和江津地区腐蚀速率分别为 $0.7157 \text{ }\mu\text{m/a}$ 和 $0.4194 \text{ }\mu\text{m/a}$, 前者是后者的 1.7 倍。永兴岛地区 2297-T87 铝锂合金最大蚀坑的发展程度与江津地区相近, 但永兴岛地区大小近似的蚀坑数量较多, 导致试样表面总体的减薄程度较大, 而江津地区的试样只在较少腐蚀点实现了厚度方向的减薄。万宁地区的平均最大腐蚀深度则在永兴岛和团岛之间。



a 腐蚀质量损失和腐蚀速率



b 腐蚀深度

图 2 2297-T87 铝锂合金在各自然环境试验站户外暴露 1 年后腐蚀性能对比

Fig.2 Comparison of corrosion properties of 2297 Al-Cu-Li alloy after 1 year of outdoor exposure in natural environmental test sites: a) corrosion mass loss and corrosion rate; b) corrosion depth

2.1.3 横截面观察

铝合金的腐蚀行为在很大程度上受腐蚀类型的影响。为了确定 2297-T87 铝锂合金的腐蚀类型, 对腐蚀区域进行横截面观察 (如图 3 所示), 截断位置 (即观察位置) 为试样表面腐蚀产物沉积最多的区域。2297-T87 铝锂合金在万宁、永兴岛、江津自然环境试验站户外暴露 1 年后的横截面光学显微图像

如图 3a—c 所示。由图 3 可见,与合金表面被大量腐蚀产物覆盖相比,合金表面以下腐蚀影响区域较小。合金发生了点蚀,腐蚀产物覆盖区域下方形成不规则蚀坑,蚀坑通过大开口通向合金表面。2297-T87 铝锂合金在团岛自然环境试验站户外暴露 1 年后的横截面光学显微图像如图 3d 所示。合金内部明显发生了晶间腐蚀,较靠近表面区域(即较早发生腐蚀的区域)出现了晶粒溶解的现象,而在距离表面较远(即腐蚀扩展的前沿区域)区域,腐蚀主要沿晶界发展。晶间腐蚀向合金厚度方向扩展,深入合金内部,形成网络。

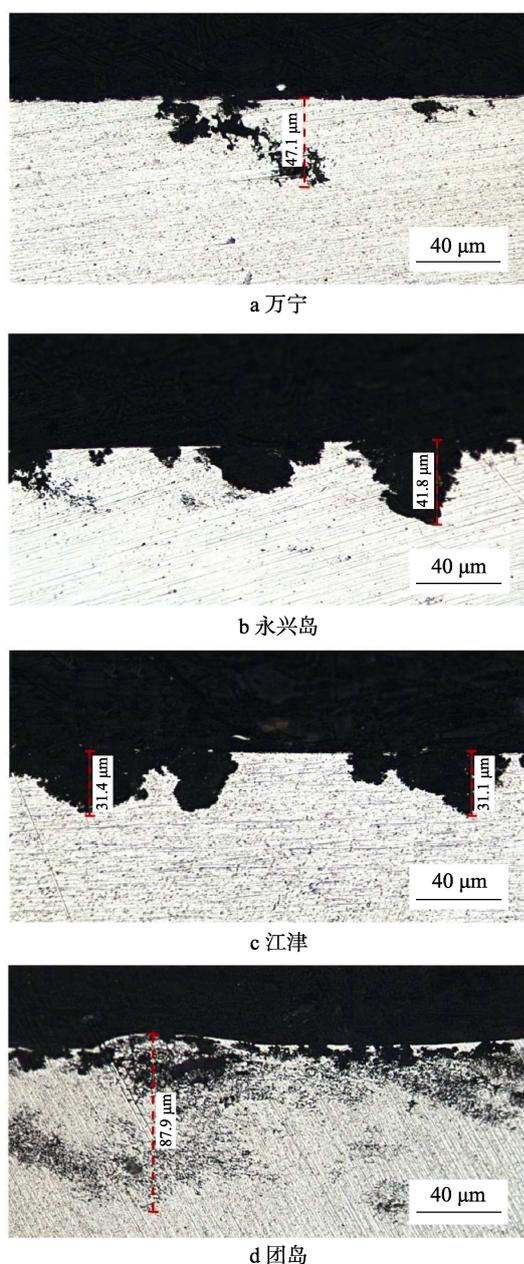


图 3 2297-T87 铝锂合金在各自然环境试验站户外暴露 1 年后横截面的光学显微图像

Fig.3 Optical micrographs of the cross-section of 2297 Al-Cu-Li alloy after 1 year of outdoor exposure in natural environmental test sites: a) Wannan; b) Yongxing island; c) Jiangjin; d) Tuan island

总体上,合金在万宁、永兴岛、江津暴露 1 年后,表面蚀坑直径大,且数目少。相比之下,在团岛暴露 1 年后,表面蚀坑小,且分布分散。另外,上述研究表明,2297-T87 铝锂合金在温带海洋工业大气环境下,主要发生深入合金内部的晶间腐蚀。作为对比,2297-T87 铝锂合金在热带海洋大气环境和亚热带湿热环境暴露时,腐蚀类型主要为点蚀。这种情况下,铝锂合金主要在晶界区域受到影响,腐蚀影响区域细窄。与发生点蚀的事件相比,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,主要腐蚀类型为晶间腐蚀的 2297-T87 铝锂合金,最大腐蚀深度的发展速率较快。

2.2 拉伸性能

2297-T87 铝锂合金在江津、永兴岛、万宁、团岛自然环境试验站户外暴露 1 年后,其拉伸强度和屈服强度如图 4 所示。对比合金的初始拉伸强度(503 MPa),户外暴露后拉伸强度的保持率仍在 90% 以上。

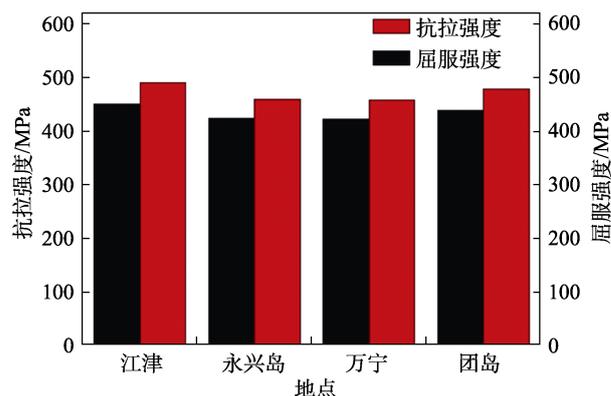


图 4 2297-T87 铝锂合金户外暴露 1 年后的拉伸强度和屈服强度

Fig.4 Tensile stress and yield stress of 2297 Al-Cu-Li alloy after 1 year of outdoor exposure

气候越严酷,金属材料性能往往降低越明显。由图 4 可知,2297-T87 铝锂合金在江津暴露 1 年后的拉伸强度最高,说明当地气候最为温和。合金在永兴岛和万宁暴露 1 年后的拉伸强度约为江津的 93%,说明永兴岛和万宁的气候更为严酷。合金在这两个自然环境试验站暴露 1 年后,拉伸强度、屈服强度相近,说明尽管两个自然环境试验站的气候类型不同,年平均温度、年平均相对湿度等数据相差较大,但 1 年内它们对 2297-T87 铝锂合金拉伸性能的影响比较接近。这与前面腐蚀质量损失、腐蚀速率、最大腐蚀深度的分析是一致的。然而,2297-T87 铝锂合金在团岛暴露 1 年后,其拉伸强度高于永兴岛和万宁的结果,与江津的暴露结果接近。这表明当地气候较为温和,与前面腐蚀质量损失、腐蚀速率、最大腐蚀深度的结果是不一致的。推测这是因为 2297-T87

铝锂合金的拉伸性能在很大程度上受到了腐蚀类型的影响。2297-T87 铝锂合金在团岛暴露 1 年后发生了晶间腐蚀。合金中的晶界是相邻晶粒之间的界面, 晶间腐蚀可能只发生在界面的部分区域, 晶粒与晶粒之间仍部分连接。晶间腐蚀使晶界弱化, 但并未导致相邻晶粒之间的结合力完全丧失。尽管点蚀和晶间腐蚀向深度方向的发展都减薄了合金的厚度, 但在降低承载横截面积方面, 晶间腐蚀没有点蚀的影响明显。

3 讨论

环境因素对金属材料产生的腐蚀作用主要分为气象因素的作用和污染物的作用^[27]。气象因素包括温度、相对湿度、雾和凝露、降水、太阳辐射、风等, 其中温度、相对湿度、雾日、雨量、雨时是引起腐蚀的最主要因素, 与太阳辐射、风向风速等共同影响金属表面电解液/水膜的形成。

1) 温度。气温的改变会影响腐蚀的反应速率和金属表面水膜的停留时间, 通常在高温高湿条件下, 金属的腐蚀会加快。

2) 相对湿度。在某一临界值以下时, 金属腐蚀速率随相对湿度增加得并不快; 达到临界值时, 水膜凝结增厚, 腐蚀速率急剧加快。

3) 雾日。雾水沉积在金属表面产生凝露时, 由于水膜的覆盖, 使金属表面容易产生电化学腐蚀。

4) 雨量、雨时。雨水对金属材料的腐蚀有重要的影响, 雨量表示雨水作用强度, 雨时表示雨水作用时间。

5) 太阳辐射。影响金属表面水膜的停留时间。

6) 风向、风速。在考虑近海和周边工业区污染的影响时, 应将风向、风速的要素考虑进去。

污染物包括盐水/盐雾 (Cl^-)、 SO_2 、 H_2S 、 SO_4^{2-} 、 NO_x 、固体沉降物等, 其中 Cl^- 、 SO_2 、固体沉降物对腐蚀速率有较大影响。

1) 盐水/盐雾 (Cl^-)。增大表面液膜的电导作用, Cl^- 本身又具有很强的侵蚀性。

2) SO_2 。在大气中含量低, 但在水中的溶解度高, 吸附后使金属表面水膜中的 SO_2 达到很高浓度, 影响薄液膜的 pH 值, 增加阳极的去钝化作用, 加速金属的腐蚀。我国大气腐蚀试验结果显示, 铜、铁、锌等金属的腐蚀速率与空气中的 SO_2 含量成正比。

3) 固体沉降物。空气中的尘埃沉降在金属表面, 被潮湿空气、凝露及积水形成的表面水膜吸附, 其中溶解于水的物质改变了水膜的导电性, 形成电解质溶液, 构成金属发生电化学腐蚀的必要条件。

如前文所述, 将 2297-T87 铝锂合金在北京等自然环境试验站户外暴露 1 年后的腐蚀质量损失、腐蚀速率、腐蚀深度作为表征指标, 可以确定各地大气腐蚀性的顺序为: 北京 < 西双版纳 < 江津 < 永兴岛 < 万宁 <

团岛。团岛的大气腐蚀性最强, 一方面是由于与其他地区相比, 团岛地区年温差和日温差较大, 降雾次数和降雨量明显比内陆地区多, 可使金属表面形成薄水膜, 且保存时间长; 另一方面, 由于离海近, Cl^- 的含量较高, 且受青岛城市和工业的共同影响, 大气污染物的含量偏高, 尤其是 SO_2 的含量很高, 大气污染物吸附于金属表面的水膜中, 形成成分复杂的电解液, 使大气腐蚀加速。

相比之下, 万宁、永兴岛同样临海, 且其他条件与团岛基本相同, 但由于远离工业区, SO_2 含量较低。2297-T87 铝锂合金在万宁、永兴岛的腐蚀速率明显低于团岛。重庆江津湿热天气多、雾多, 且大气中 SO_2 的含量较高, 但其他大气污染物成分含量较低, 故 2297-T87 铝锂合金在江津的腐蚀速率没有团岛高。

实际上, Cl^- 是诱发铝锂合金腐蚀的主要因素, 而对于腐蚀在铝合金中的扩展, 溶液 pH 值和 Cl^- 的作用同样重要。2xxx 铝合金 (Al-Cu-X) 含铜量较高, SO_2 在合金试样表面液膜中溶解, 使溶液 pH 值降低, 形成酸性环境, 有助于 Cu 元素从合金基体、金属间化合物粒子向表面液膜扩散溶解。当液膜中的 Cu 元素含量超过饱和浓度后, 又重新从溶液中析出, 沉积在合金表面, 形成微区阴极, 促进腐蚀扩展^[28-30]。另外, 若干关于铝合金腐蚀机理的研究表明, NaCl 和 HCl 的混合溶液比 NaCl 溶液更易诱发铝合金的晶间腐蚀^[31-32]。因此, 腐蚀过程中受 SO_2 等污染物的影响不容忽视, 这是导致 2297-T87 铝锂合金在团岛地区的腐蚀质量损失和腐蚀速率高于万宁、永兴岛地区的原因。

4 结论

1) 将 2297-T87 铝锂合金户外暴露 1 年后的腐蚀质量损失、腐蚀速率、腐蚀深度作为表征指标, 获得各自然环境试验站大气腐蚀性的顺序为: 北京 < 西双版纳 < 江津 < 永兴岛 < 万宁 < 团岛。相应气候的大气腐蚀性顺序为: 暖温带亚湿润半乡村气候 < 热带雨林气候 < 亚热带湿热气候 < 热带海洋岛礁气候 < 热带海洋气候 < 温带海洋工业气候。

2) 团岛温差大的气候特点, 造成了雾和轻雾等天气较多, 从而使合金表面形成稳定薄水膜的时间长, 且受青岛城市大气影响, 大气中 Cl^- 和 SO_2 含量较高, 加速了 2297-T87 铝锂合金的腐蚀。

3) 2297-T87 铝锂合金在团岛地区暴露后, 其最大腐蚀深度值最高, 合金已经发生了晶间腐蚀。

参考文献:

- [1] WYPYCH G. Handbook of Material Weathering[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 259-263.

- [2] 李家柱. 大气环境及腐蚀性[J]. 装备环境工程, 2005, 2(1): 70-74.
LI J Z. Atmospheric Environments and Their Corrosivity[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(1): 70-74.
- [3] 王振尧, 于国才, 韩薇, 等. 我国自然环境大气腐蚀性调查[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(8): 323-326.
WANG Z Y, YU G C, HAN W, et al. A Survey of the Atmospheric Corrosiveness of Natural Environments in China[J]. Corrosion and Protection, 2003, 24(8): 323-326.
- [4] 王玲, 牟献良, 朱蕾, 等. 大气环境腐蚀性分类分级研究综述[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 24-27.
WANG L, MU X L, ZHU L, et al. Review of Atmospheric Corrosivity Classification[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 24-27.
- [5] 刘凯吉. 大气腐蚀环境的分类及腐蚀性评定[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(10): 26-27.
LIU K J. Classification and Evaluation of Environment of Atmospheric Corrosion[J]. Total Corrosion Control, 2015, 29(10): 26-27.
- [6] 张伦武. 国防大气环境试验站网建设及试验与评价技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
ZHANG L W. Research on National Defense Atmospheric Environmental Test Site Network and Testing & Evaluation Technology[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [7] 墨淑芬, 张正, 宋诗哲, 等. 基于电偶的大气腐蚀性检测仪的研制及应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 398-400.
MO S F, ZHANG Z, SONG S Z, et al. Development and Application of Atmospheric Corrosion Detecting Instrument Based on Galvanic Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 398-400.
- [8] 汪俊, 韩薇, 李洪锡, 等. 大气腐蚀电化学研究方法现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(6): 333-336.
WANG J, HAN W, LI H X, et al. Review on Electrochemical Methods for Atmospheric Corrosion Research[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(6): 333-336.
- [9] 翁永基, 李相怡. 多孔薄板式气体腐蚀性探测电池[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(2): 145-152.
WENG Y J, LI X Y. Gas Corrosivity Sensors in Type of Multi-holed Planar Cell[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1991, 11(2): 145-152.
- [10] 朱相荣, 王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 117.
ZHU X R, WANG X R. Marine Corrosion and Protection of Metal Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 117.
- [11] 汪学华, 王宇宏. 模糊模式识别在大气环境腐蚀性评价中的应用[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 22-25.
WANG X H, WANG Y H. The Application of Fuzzy Pattern Recognition in the Evaluation of Atmospheric Corrosivity[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(1): 22-25.
- [12] 吴超, 付冬梅, 李晓刚, 等. 基于数据分析的大气腐蚀等级细化研究[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 12(4): 16-21.
WU C, FU D M, LI X G, et al. Refinement Research of Atmospheric Corrosion Categories Based on Data Analysis[J]. Total Corrosion Control, 2015, 12(4): 16-21.
- [13] NISKANEN P, SANDERS T H, RINKER J G, et al. Corrosion of Aluminium Alloys Containing Lithium[J]. Corrosion Science, 1982, 22(4): 283-304.
- [14] 戴圣龙, 吴学仁, 韩克岑. 铝锂合金: 工艺、性能和应用[M]. 北京: 航空工业出版社, 2018.
DAI S L, WU X R, HAN K C. Aluminium-Lithium Alloy: Processing, Properties, and Applications[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2018.
- [15] 骆晨, 王强, 孙志华, 等. 热带海洋大气环境中 2A97 铝锂合金的初期腐蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(Z2): 49-54.
LUO C, WANG Q, SUN Z H, et al. Mechanism of the Early Stage Corrosion in 2A97 Al-Cu-Li Alloy under Tropical Marine Atmosphere[J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(Z2): 49-54.
- [16] 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.
LUO C, ALBU S P, SUN Z H, et al. Mechanism of Early Stage Corrosion for Boric-sulfuric Acid Anodized 2A97 Al-Cu-Li Alloy Under Tropical Marine Atmosphere[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(9): 8-15.
- [17] 骆晨, 孙志华, 汤智慧, 等. 利用薄片穿透法确定铝合金最大蚀坑深度[J]. 装备环境工程, 2019, 16(3): 17-21.
LUO C, SUN Z H, TANG Z H, et al. Determination of Maximum Pit Depth of Aluminium Alloy Using Foil Penetration Technique[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(3): 17-21.
- [18] 王俭堂, 朱聪聪, 高文理, 等. 2297 铝锂合金拉伸性能及强化机制[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 27-31.
WANG J T, ZHU C C, GAO W L, et al. Tensile Properties and Strengthening Mechanism of 2297 Aluminium-Lithium Alloy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(1): 27-31.
- [19] 马恒儒, 何新洲, 吴护林, 等. 国防科技工业自然环境试验站网指南[M]. 北京: 航空工业出版社, 2008.
MA H R, HE X Z, WU H L, et al. Guide of Natural Environmental Test Site Network of National Defence Industry[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2008.
- [20] 祁凤玉, 李家柱, 刘明辉. 团岛试验站腐蚀环境的特点[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 1-2.
QI F Y, LI J Z, LIU M H. Study of Corrosion Environment Characteristics on Tuandao Testing Station[J]. Materials Protection, 2001, 34(11): 1-2.
- [21] 秦晓洲. 自然环境试验站典型环境特征及腐蚀图谱[M]. 北京: 航空工业出版社, 2010.
QIN X Z. Typical Environmental Features and Corrosion

- Illustration of Environmental Natural Environmental Test Site[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2010.
- [22] 江津自然环境试验站[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 92-93.
Jiangjin Natural Environmental Test Site[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(3): 92-93.
- [23] 苏少燕, 廖国栋. 几种镀层材料在西沙海洋大气环境中的腐蚀对比[J]. 材料保护, 2009, 42(5): 68-70.
SU S Y, LIAO G D. Comparison of the Corrosion of Several Plating Materials in Xisha Marine Atmosphere[J]. Materials Protection, 2009, 42(5): 68-70.
- [24] 刘成臣, 张洪彬, 赵连红, 等. 印制电路板海洋环境试验与实验室环境试验相关性研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 74-78.
LIU C C, ZHANG H B, ZHAO L H, et al. Correlation between Marine Environmental Test and Laboratory Environmental Test of Printed Circuit Board[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(2): 74-78.
- [25] 唐其环, 李军念, 代红. 万宁滨海与西沙群岛大气腐蚀性对比研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 1-4.
TANG Q H, LI J N, DAI H. Contrast Research on Corrosivity of Wanning Seaside and Xisha Islands Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 1-4.
- [26] 梁彩凤, 候文泰, 黄循瑶. 钢在海洋大气环境的腐蚀[C]// 耐蚀金属材料第九届学术年会论文集. 绵阳: 中国腐蚀与防护学会, 2003.
LIANG C F, HOU W T, HUANG X Y. Corrosion of Steel in Marine Atmosphere[C]// Proceedings of the 9th Annual Symposium on Corrosion Resistant Metal Materials. Mianyang: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003.
- [27] 刘文挺, 李玉海. 飞机结构日历寿命体系评定技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2004.
LIU W T, LI Y H. Technology of Calendar Life Prediction for Aircraft Structures[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2004.
- [28] BUCHEHEIT R G, MORAN J P, STONER G E. Electrochemical Behaviour of T1 (Al₂CuLi) Intermetallic Compound and Its Role in Localized Corrosion of Al-2%Li-3%Cu Alloy[J]. Corrosion, 1994, 50(2): 120-130.
- [29] LUO C, GAO M, SUN Z, et al. FIB-SEM Investigation on the corrosion propagation of an Aluminium-lithium alloy in NaCl Solution[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2015, 50(5): 390-396.
- [30] LUO C, ZHANG X, ZHOU X, et al. Characterization of Localized Corrosion in an Al-Cu-Li Alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(5): 1811-1819.
- [31] 苏景新, 张昭, 曹发和, 等. T6 态 2090 Al-Li 合金在 EXCO 溶液中的剥蚀行为和剥蚀发展过程中的电化学阻抗谱[J]. 金属学报, 2005, 41(9): 974-978.
SU J X, ZHANG Z, CAO F H, et al. Exfoliation Corrosion Behavior of T6 Treated 2090 Al-Li Alloy in EXCO Solution and EIS during Exfoliation Corrosion Evolution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(9): 974-978.
- [32] LUO C, ALBU S P, ZHOU X, et al. Continuous and Discontinuous Localized Corrosion of a 2xxx Aluminium-Copper-Lithium Alloy in Sodium Chloride Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658(0): 61-70.