环境效应与防护

两种典型大气环境下 7A85 铝合金的 腐蚀行为研究

赵全成^{1,2},罗来正¹,黎小锋³,苏艳¹

(1.中国兵器工业第五九研究所,重庆 400039; 2.甘肃敦煌大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站,736200; 3.重庆电子工程职业学院,重庆 401331)

Corrosion Behavior of 7A85 Aluminum Alloy in Two Typical Atmospheric Environments

ZHAO Quan-cheng^{1,2}, LUO Lai-zheng¹, LI Xiao-feng³, SU Yan¹

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China; 2. Dunhuang Gansu Materials Corrosion in Atmospheric Environment, National Observation & Research Station, Dunhuang 736200, China; 3. Chongqing College of Electronic Engineering, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: The paper aims to research influences of two typical atmospheric environments of damp hot ocean and dry-heat desert on corrosion behavior of 7A85 aluminum alloy. Atmospheric exposure tests of 7A85 aluminum alloy were carried out in Wanning and Dunhuang. The corrosion characteristics of 7A85 aluminum alloy in two typical atmospheric environments were investigated by metallographic microscope. The tensile strength and corrosion depth of the material were tested regularly. After 7A85 aluminum alloy was exposed for 3 years in damp hot ocean atmospheric environment and dry heat desert atmospheric environment, the maximum corrosion depth was 254 µm and 90 µm respectively; the tensile strength was reduced by 18% and 5% respectively; and the elongation after fracture was reduced by 72% and 22% respectively. If 7A85 aluminum alloy is exposed in dry-heat desert environment with low relative humidity, the further corrosion would be prevented by the corrosion product film

收稿日期: 2020-03-22; 修订日期: 2020-04-09

Received: 2020-03-22; Revised: 2020-04-09

作者简介:赵全成(1987—),男,工程师,主要研究方向为环境试验。

Biography: ZHAO Quan-chen (1987—), Male, Engineer, Research focus: environmental test.

通讯作者:罗来正 (1983—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境试验与环境适应性评价。

Corresponding author: LUO Lai-zheng (1983—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: environmental test and environmental adaptability evaluation.

formed on the surface. The corrosion of 7A85 aluminum alloy exposed to the damp hot ocean environment will be gradually deepened with the extension of the exposure time.

KEY WORDS: 7A85 aluminum alloy; atmospheric corrosion; damp hot ocean atmospheric environment; dry heat desert atmospheric environment

7A85 铝合金是铝-锌-镁-铜系可热处理强化的高 强度变形铝合金,是我国研制出的与美国 7085 性能 相当的铝合金,属于第 4 代航空铝合金^[1]。由于其独 特的淬透性能,已成为航空工业大规格高强铝合金锻 件主要用材^[2-6]。目前,关于 7A85 铝合金腐蚀行为的 研究主要集中于热处理和表面处理等对 7A85 铝合金 腐蚀影响^[7-9]。柏璠等^[10]研究了时效工艺对 7A85 铝合金 金力学和晶间腐蚀性能的影响,对比分析了 4 种时效 工艺对合金抗晶间腐蚀影响。姚晓红等^[11]研究了多种 时效制度对 7A85 铝合金耐晶间腐蚀的影响,研究结 果表明,7A85 铝合金晶间腐蚀敏感性随时间的延长 而降低。李重阳等^[12]研究了微弧氧化与稀土铈盐封孔 处理后 7A85 铝合金的耐腐蚀性能和耐摩擦磨损性 能,发现微弧氧化陶瓷膜和稀土铈盐封孔能够进一步 提高合金的耐蚀性能。

7A85 铝合金作为我国新型飞机重要承力结构材 料^[13-14],服役过程中会遭遇海洋大气、干热沙漠等多 种严酷使用环境,大气环境中湿度、腐蚀介质等因素 势必对合金造成腐蚀影响。目前,关于 7A85 铝合金 大气环境中腐蚀行为的研究鲜见报道,为摸清 7A85 铝合金在大气环境中的腐蚀行为,文中针对 7A85 铝 合金分别在我国湿热海洋大气环境的海南万宁试验 站和干热沙漠大气环境的甘肃敦煌试验站开展了大 气环境试验,研究掌握了 7A85 铝合金在我国两种典 型大气环境中的腐蚀特征及规律。研究结果将为 7A85 铝合金在航空、航天等装备的工程应用提供重 要的参考。

1 试验

1.1 样品

试验样品为 7A85 铝合金,其化学成分见表 1。 试验样品包括腐蚀质量损失样品(100 mm×50 mm× 3 mm)及棒材拉伸样品。

表 1 7A85 铝合金化学成分 Tab.1 Chemical composite of 7A85 Aluminum alloy

| 成分 | c; | Fo | Cu | Mn | Ma | Cr | Zn | Ti | 7r | A 1 | 杂质含量 | |
|--------|------|------|---------|-------|---------|------|---------|------|-----------|-----|------|------|
| JAC JI | 51 | re | Cu | IVIII | Ivig | CI | ZII | 11 | ΖI | AI | 单个 | 合计 |
| 质量分数/% | 0.05 | 0.08 | 1.2~2.0 | 0.10 | 1.2~2.0 | 0.05 | 7.0~8.2 | 0.05 | 0.08~0.16 | 余量 | 0.05 | 0.15 |

1.2 自然环境暴露试验

1)试验环境:试验环境为湿热海洋大气环境的 海南万宁试验站,以及干热沙漠大气环境的甘肃敦煌 试验站,所有样品均采用户外暴露试验方式。

2)试验方法:样品朝南并与水平成45°倾角,所 有样品均参照GB/T14165—2008《金属和合金 大气 腐蚀试验 现场试验的一般要求》进行投试。

1.3 样品检测与分析

1)金相显微分析:将试验前后样品垂直剖开, 对其断面进行抛光,使用 Observe.A1m 型金相显微镜 对样品断面进行金相显微观察。

2) 力学性能:样品的力学性能测试参照 GB/T 228-2002《金属材料 室温拉伸试验方法》执行。

2 分析与讨论

2.1 腐蚀特征分析

7A85 铝合金暴露于湿热海洋、干热沙漠两种典

型大气环境下的宏观腐蚀特征变化情况见表 2,两种 典型大气环境的环境参数见表 3,7A85 铝合金两种 典型大气环境暴露 1.5 a的宏观腐蚀形貌如图 1 所示。



图 1 7A85 铝合金在两种典型大气环境中暴露 1.5 a 的宏观腐蚀形貌

Fig.1 Macro corrosion morphology of 7A85 aluminum alloy exposed for 1.5 years in two typical atmospheric environments: a) Wanning; b) Dunhuang

| | 衣乙 | /A65 14 合金內仲典望入气坏境下宏观 | | | | | | |
|----------|--------------|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| 腐蚀特征变化情况 | | | | | | | | |
| 1 | A A A | . 1 | | | | | | |

Tab.2Macro corrosion characteristics of 7A85 aluminum
alloy in two typical atmospheric environments

| 试验时 | 试验环境 | | | | |
|-----|-------------|--------------------|--|--|--|
| 间/月 | 万宁站 | 敦煌站 | | | |
| 1 | 表面布满大量点蚀 | 无变化 | | | |
| 3 | 表面布满大量点蚀, | 表面出现少量麻卢 | | | |
| | 伴有大量白色腐蚀产物 | 秋岡田 祝夕 重州 加 | | | |
| 6 | 表面布满大量点蚀, | 丰而中和小量商占 | | | |
| 0 | 伴有大量白色腐蚀产物 | 农田田坑少里州点 | | | |
| 10 | 表面布满大量点蚀, | 主面山圳占畑 | | | |
| 12 | 伴有大量白色腐蚀产物 | 衣囬山坑点氓 | | | |
| | 表面布满大量点蚀, | | | | |
| 18 | 伴有大量白色腐蚀产物, | 表面出现点蚀 | | | |
| | 出现腐蚀产物堆积现象 | | | | |
| | 表面布满大量点蚀, | | | | |
| 24 | 伴有大量白色腐蚀产物, | 表面出现点蚀 | | | |
| | 出现腐蚀产物堆积现象 | | | | |
| | 表面布满大量点蚀, | | | | |
| 36 | 伴有大量白色腐蚀产物, | 表面出现点蚀 | | | |
| | 出现腐蚀产物堆积现象 | | | | |

由表 2 得知, 7A85 铝合金暴露于万宁站 1 个月, 表面布满大量点蚀坑;暴露 3 个月,表面出现大量白 色腐蚀产物;暴露 18 个月,表面出现腐蚀产物堆积

表 3 两个试验站的环境参数

| 140 | .5 Environmen | tai paramete | is of two test sites |
|-----|---------------|--------------|---|
| 计心计 | 环接米刑 | 年均相对 | 年平均海盐离子沉积 |
| 风迎珀 | 小現失望 | 湿度/% | 量/(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹) |
| 万宁 | 海洋大气环境 | 86 | 0.35 |
| 敦煌 | 干热沙漠环境 | 41 | 0.06 |

现象。7A85 铝合金暴露于敦煌站 3 个月,表面出现 少量麻点;暴露 12 个月,表面出现点蚀。随着暴露 时间进一步延长,表面腐蚀未出现特别明显的变化。 可以看出,两种环境下 7A85 铝合金腐蚀情况存在较 大程度的区别,湿热海洋大气环境下 7A85 铝合金的 腐蚀程度明显大于干热沙漠大气环境。

由表 3 环境参数数据得知, 敦煌站的平均相对湿 度特别低, 仅为 41%。该相对湿度远小于铝合金的临 界相对湿度(65%), 正是因为这个原因, 铝合金表 面难以形成有效的连续薄液膜。一旦铝合金表面生成 腐蚀产物膜,由于相对湿度低,腐蚀产物膜对基体具 有一定的保护作用,会阻止腐蚀的进一步发生。因此, 7A85 铝合金在干热沙漠环境的腐蚀程度小于湿热海 洋大气环境。

7A85 铝合金的原始金相显微组织如图 2 所示。 由图 2 可知,7A85 铝合金原始表面光滑、无腐蚀, 金相组织为 α-Al 强化相,原始 α 晶粒粗大,在原始 晶界分布着细小的再结晶晶粒。



图 2 7A85 铝合金的原始金相显微组织 Fig.2 Original metallographic microstructure of 7A85 aluminum alloy

7A85 铝合金在湿热海洋、干热沙漠两种典型大 气环境中暴露 3 a 的金相显微形貌如图 3 所示,其最 大腐蚀深度如图 4 所示。由图 3 得知,7A85 铝合金 在两种典型大气环境中的腐蚀特征基本一致,均为点 蚀和晶间腐蚀的混合腐蚀。湿热海洋大气环境下 7A85 铝合金的腐蚀程度远大于干热沙漠大气环境。 由图 4 得知,7A85 铝合金在湿热海洋大气环境中, 随着暴露时间的延长,沿晶网状裂纹向基体内部不断 延伸,腐蚀深度逐渐增大。暴露 0.5 a,最大腐蚀深 度为 192 μm;暴露 1 a,最大腐蚀深度为 231 μm;暴 露 3 a,最大腐蚀深度为 254 μm。7A85 铝合金在干 热沙漠大气环境中暴露 0.5 a,未检出腐蚀;暴露 1 a, 最大腐蚀深度为 95 μm;暴露 3 a,最大腐蚀深度为 90 μm。可以看出,随着暴露时间的进一步延长,干 热沙漠大气环境下 7A85 铝合金的最大腐蚀深度并没 有明显的增加。该结果印证了宏观腐蚀特征结果,表 明铝合金腐蚀的发生与扩展需要较高的相对湿度和 海盐离子。

7A85 铝合金暴露于两种典型大气环境的腐蚀机制如下所述^[15-18]。

第一阶段,大气相对湿度对铝合金腐蚀影响。海 洋大气环境和干热沙漠环境下 7A85 铝合金表面结露 形成电解液膜,发生式(1)--(3)的电化学反应^[19]: Al-3e→Al³⁺ (1)











图 4 7A85 铝合金在两种典型大气环境中暴露 3 a 的 最大腐蚀深度变化



| $O_2+H_2O+4e\rightarrow 4OH^-$ | (2) |
|--------------------------------|-----|
| 13+ 00TT= 11(0TT) | (2) |

 $Al^{3+}+3OH^{-}\rightarrow Al(OH)_{3}$ (3)

上述反应表明,由于海洋大气环境的相对湿度远 大于干热沙漠大气环境,7A85 铝合金暴露于海洋大 气环境中上述电化学反应越容易发生,铝合金腐蚀的 速率越快。

第二阶段, 空气中 Cl⁻的竞争吸附^[20]。空气中 Cl⁻ 通过竞争吸附, 与第一阶段生成的 Al(OH)₃发生反应, Cl⁻取代 OH⁻, 生产可溶性的 AlCl₃,反应方程式为:

 $Al(OH)_3 + 3Cl^- \rightarrow AlCl_3 + 3OH^-$ (4)

由于海洋大气环境 CI⁻含量高,上述竞争吸附反应 较容易发生,进一步加速了 7A85 铝合金的腐蚀速率。

2.2 腐蚀规律分析

7A85 铝合金在湿热海洋、干热沙漠两种典型大 气环境中暴露 3 a 的拉伸性能变化曲线如图 5 所示。 由图 5 a 可知, 在湿热海洋大气环境中, 7A85 铝合金 的抗拉强度随暴露时间的延长逐渐降低。暴露 0.5 a, 抗拉强度下降 8%; 暴露 1 a, 抗拉强度下降 13%; 暴 露 2 a, 抗拉强度下降 14%; 暴露 3 a, 抗拉强度下降 18%。7A85 铝合金在干热沙漠大气环境中暴露 0.5 a, 抗拉强度未发生下降; 暴露 1 a, 抗拉强度下降 5%; 暴 露 2~3 a, 抗拉强度下降值与暴露 1 a 一致,均为 5%。 可以看出,随着暴露时间进一步延长,干热沙漠大气环 境下 7A85 铝合金的抗拉强度未发生进一步下降,该结 果与前述结果一致。由图 5b 可知, 7A85 铝合金在湿热 海洋大气环境暴露初期,断后伸长率急剧下降。暴露 0.5 a, 断后伸长率下降 61%; 暴露 1~2 a, 断后伸长率 均下降 67%,暴露 3 a,断后伸长率下降 72%。7A85 铝合金在干热沙漠大气环境中暴露 0.5 a,断后伸长率 下降 17%;暴露 1~3 a,断后伸长率下降均为 22%。



图 5 7A85 铝合金在两种典型大气环境中暴露 3 a 的 拉伸性能变化曲线



3 结论

1)7A85 铝合金暴露于相对湿度较低的干热沙漠

环境,表面形成的腐蚀产物膜会阻止腐蚀的进一步发生;在湿热海洋大气环境中,随暴露时间的延长, 7A85 铝合金的腐蚀逐渐加深。

2)由于干热沙漠大气环境的相对湿度(41%) 远小于铝合金的临界相对湿度(65%),铝合金表面 生成具有保护作用的腐蚀产物膜,阻止了腐蚀的进一 步发生。

3)7A85 铝合金在湿热海洋、干热沙漠两种典型 大气环境中暴露 3 a 的最大腐蚀深度分别为 254 µm 和 90 µm。

4)7A85 铝合金在湿热海洋、干热沙漠两种典型 大气环境中暴露3a的抗拉强度分别下降18%和5%, 断后伸长率分别下降72%和22%。

参考文献:

 胡晓青, 王艳娟, 盛光英, 等. 固溶处理温度对 7A85 航空铝合金微观组织及力学性能的影响[J]. 金属热处 理, 2019, 44(9): 157-160.
 HU Xiao-qing, WANG Yan-juan, SHENG Guang-ying, et al. Influence of Solution Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 7A85 Aero-

crostructure and Mechanical Properties of 7A85 Aerospace Aluminum Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(9): 157-160.

 [2] 贾逢博,易幼平,黄施全,等.7A85 铝合金热压缩流变 行为与本构方程研究[J]. 热加工工艺,2010,39(16): 19-21.

JIA Feng-bo, YI You-ping, HUANG Shi-quan, et al. Study on Flow Behavior and Constitutive Equation of 7A85 Aluminum Alloy During hot Compression[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(16): 19-21.

- [3] 罗国云,易幼平,崔金栋.7A85铝合金大锻件多向锻造 均匀性研究[J]. 热加工工艺, 2014(9): 147-150.
 LUO Guo-yun, YI You-ping, CUI Jin-dong. Research on Uniformity of Multi-directional Forging for 7A85 Aluminum Alloy Large-sized Forgings[J]. Hot Working Technology, 2014(9): 147-150.
- [4] 王洪, 付高峰, 孙继红, 等. 超高强铝合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 58-60.
 WANG Hong, FU Gao-feng, SUN Ji-hong, et al. Present Research and Developing Trends of Ultra High Strength Aluminum Alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(2): 58-60.
- [5] 李恒, 王永红, 鄂孔元, 等. 热处理参数对超高强铝合 金硬度的影响[J]. 重庆文理学院学报, 2012, 31(5): 20-23.

LI Heng, WANG Yong-hong, E Kong-yuan, et al. The Influence of Heat Treatment Parameters on Hardness of Super-high Strength Aluminum Alloy[J]. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences, 2012, 31(5): 20-23.

[6] DENG Y L, WAN L, ZHANG Y Y, et al. Influence of Mg Content on Quench Sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu Alumi-

• 75 •

num Alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(13): 4636-4642.

[7] 王洪斌,黄进峰,杨滨. Al-Zn-Mg-Cu 系超高强度铝合
 金的研究现状与发展趋势[J].材料导报,2003,17(9):
 1-4.

WANG Hong-bin, HUANG Jin-feng, YANG Bin. Current Status and Future Directions of Ultrahigh Strength al-znmg-cu Aluminum Alloys[J]. Mater Rev, 2003, 17(9): 1-4.

- [8] CHEN K H, LIU H W, ZHANG Z, et al. The Improvement of Constituent Dissolution and Mechanical Properties of 7055 Aluminum Alloy by Stepped Heat Treatments[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142: 190-196.
- [9] 肖代红,陈康华.固溶处理对 AA7A85 铝合金组织及 力学性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2010,39(9): 494-497.

XIAO Dai-hong, CHEN Kang-hua. Effect of Solution Heat Treatment on Microstructure and Properties of aa7085 Aluminum Alloys[J]. Rare and Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 494-497.

[10] 柏璠, 高文理, 何正林, 等. 失效工艺对 7A85 铝合金 力学和晶间腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 957-963.
BAI Fan, GAO Wen-li, HE Zheng-lin, et al. Effect of Ageing Processes on Mechanical Properties and Intergranular Corrosion of 7A85 Aluminum Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 957-963.

- [11] 姚晓红,张林,高文理,等.. 时效状态对 7A85 高强铝 合金力学性能和晶间腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材 料与工程, 2013, 42(12): 2581-2585.
 YAO Xiao-hong, ZHANG Lin, GAO Wen-lin, et al. Effect of Aging Treatment on Mechanical and Intergranular Corrosion Properties of 7A85 High Strength Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013,
- [12] 李重阳, 刘道新, 叶作彦. 微弧氧化与稀土铈盐封孔对 7A85 新型铝合金耐蚀和耐磨性能的影响[J]. 材料科 学, 2019, 44(9): 157-160.

42(12): 2581-2585.

LI Chong-yang, LIU Dao-xin, YE Zuo-yan. Effect of the Micro-arc Oxidation and Cerium Salt Sealing on the Corrosion and Wear Resistance of New 7A85[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2019, 44(9): 157-160.

[13] 高岩,丛大鹏,于春鹏,等. 7A85 航空铝合金热加工过 程的本构变形行为及组织演变[J].塑性工程学报, 2019, 26(5): 225-231. GAO Yan, CONG Da-peng, YU Chun-peng, et al. Constitutive Deformation Behavior and Microstructure Evolution of 7A85 Aerospace Aluminum Alloy During Hot Forming Process[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2019, 26(5): 225-231.

- [14] 胡晓青, 王艳娟, 盛光英, 等. 固溶处理温度对 7A85 航空铝合金微观组织及力学性能的影响[J]. 金属热处 理, 2019, 44(9): 157-160.
 HU Xiao-qing, WANG Yan-juan, SHENG Guang-ying, et al. Influence of Solution Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 7A85 Aerospace Aluminum Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(9): 157-160.
- [15] 罗来正,肖勇,苏艳,等. 7050 高强铝合金在我国四种 典型大气环境下腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 49-53.
 LUO Lai-zheng, XIAO Yong, SU Yan, et al. Research on Corrosion Behavior of 7050 High Strength Aluminum Alloy in Our Four Typical Atmospheric Environment[J]. Equipment Environment Engineering, 2015, 12(4): 49-53.
- [16] 罗来正,肖勇,陈志君,等.海洋大气环境中航空用 2D12 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 39-41.
 LUO Lai-zheng, XIAO Yong, CHEN Zhi-jun, et al. Research on Corrosion Behavior of 2D12 Aluminum Alloy Used for Aircraft in Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environment Engineering, 2012, 9(4): 39-41.
- [17] PYUN S I, MOOS S M, AHN S H, et al. Effects of Cl⁻ and SO Ions on Anodic Dissolution of Pure Aluminum in Alkaline Solution[J]. Corrosion Soc, 1999, 41: 653-667.
- [18] ELOLA A S, OTERO T F, PORRO A. Evolution of the Pitting of Aluminum Exposed to the Atmosphere[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854-863.
- [19] 周和荣,李晓刚,董超芳. 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.
 ZHOU He-rong, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang. Re-

view of Atmospheric Corrosion Behavior and Mechanism of Aluminum Alloys and It's Anodic Film[J]. Equipment Environment Engineering, 2006, 3(1): 1-9.

[20] 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.
MA Teng, WANG Zhen-yao, HAN Wei. A Review of Atmospheric Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(3): 155-161.