AI-Cu-Mg系铝合金耐环境腐蚀性能研究

孙志华,高健,王强,王志申

(中航工业北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室,北京 100095)

摘要:目的研究2D12铝合金耐环境腐蚀性能。方法 对不同规格的Al-Cu-Mg系2D12铝合金的耐环境腐蚀性能包括晶间腐蚀、剥蚀性能以及抗应力腐蚀性能,按照标准试验方法进行测试、分析、评定试验数据。结果 得到了不同规格2D12铝合金晶间腐蚀深度、剥蚀等级、应力腐蚀断裂时间及KISCC等。自然时效状态2D12铝合金具有晶间腐蚀倾向,最大晶间腐蚀深度为0.18 mm。不同规格2D12铝合金抗剥落腐蚀性倾向不同,从P级到Ec级。2D12铝合金材料的拉伸应力腐蚀断裂寿命随试验应力的增加而降低,两种薄板(δ=1.5 mm和δ=2.0 mm)和型材(EL2805)临界应力腐蚀门槛值分别为160,140,230 MPa。2D12铝合金在S-L和S-T方向的应力腐蚀开裂门槛应力强度因子分别为22.6 MPa·m^{1/2}和27.1 MPa·m^{1/2}。结论 2D12铝合金抗应力腐蚀测试结果表明,S-L方向比S-T方向的抗应力腐蚀的性能低,其应力腐蚀开裂门槛应力强度因子与C环应力腐蚀。结果一致,断口呈现典型的沿晶断裂应力腐蚀脆性断裂特征。 关键词:2D12铝合金;晶间腐蚀;灵蚀;应力腐蚀

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2015.04.006

中图分类号: TJ04; TG172 文献标识码: A

文章编号:1672-9242(2015)04-0027-05

Corrosion Behavior of Al-Mg-Cu Aluminum Alloy

SUN Zhi-hua, GAO Jian, WANG Qiang, WANG Zhi-shen

(AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Objective To study the anti–environment corrosion properties of 2D12 alloy. **Methods** According to the standard test methods, the corrosion tests including intergranular corrosion test, exfoliation test and stress corrosion cracking test were carried out for 2D12 Al–Mg–Cu aluminum alloys with different specifications, and the test data was analyzed and evaluated. **Results** The intergranular corrosion depth, exfoliation degree, stress corrosion cracking time and threshold stress intensity factor for susceptibility to stress corrosion cracking (KICC) were obtained. There was intergranular corrosion tendency for 2D12 aluminum in natural aging condition, and the maximum intergranular corrosion depth was 0.18 mm. The anti–exfoliation corrosion property of 2D12 aluminum alloys with different

· 27 ·

收稿日期: 2015-05-11;修订日期: 2015-06-26

Received: 2015–05–11; **Revised:** 2015–06–26

作者简介: 孙志华(1969—),女,河北人,博士,研究员,主要研究方向为航空材料先进防护技术,航空材料、涂层及结构件环境适应性评价及模拟加速方法,腐蚀性能评价与表征技术等。

Biography: SUN Zhi-hua(1969—), Female, from Hebei, Ph.D, Professor, Research focus: advanced protection technology on aeronautical materials & environmental adaptability evaluation & accelerated corrosion test method & corrosion properties characterization.

specifications varied from P to Ec degree. The tensile stress corrosion cracking time decreased with the increase of the test stress, and the critical stress corrosion threshold of two sheets ($\delta = 1.5 \text{ mm}$ and $\delta = 2.0 \text{ mm}$) and EL2805 section bar were 160, 140 and 230 MPa, respectively. The KICC values of S–L and S–T orientation were 22.6 MPa · m^{1/2} and 27.1 MPa · m^{1/2}, respectively. **Conclusion** The anti–stress corrosion test of 2D12 aluminum alloy showed that the anti–SCC property of S–L orientation was lower than that of S–T orientation, which was in accordance with the C–ring result, and the fractographies of 2D12 aluminum revealed typical intergranular fracture stress corrosion cracking characteristics. **KEY WORDS**: 2D12 aluminum alloy; intergranular corrosion; exfoliation; stress corrosion cracking

铝及铝合金化学性质活泼,其平衡电极电位约 为-1.67 V(vs.SHE),它之所以耐腐蚀,是因为表面可 生成一层氧化铝钝化膜。这层保护膜具有一定的自 我修复能力,但是在海洋性大气环境中,由于氯离子 和硫酸根离子等的存在,自然生成的氧化铝钝化膜极 易遭到破坏,因而铝合金在海洋性大气环境中并不稳 定。Al-Cu-Mg系合金由于其良好的力学性能和耐腐 蚀性能,是重要的航空结构材料,它们在服役环境中 的腐蚀对飞机结构的日历寿命构成了严重威胁。

Al-Cu-Mg系合金中的2D12铝合金相当于美国 的2124铝合金,与俄Д16ч相当,在飞机上大量应 用。其主要靠固溶及沉淀强化,在退火状态下,除了 α-固溶体外,还可能含有淬火时可溶解的CuAl₂, Al₂CuMg,Mg₂Si相和不溶解的AlSiMnFe(或AlSiMnCu Fe)相,主要强化相为CuAl₂和Al₂CuMg相¹⁻²¹。与2A12 (LY12)相比,主要合金成分相同,但铁、硅等杂质含量 降低,可进行淬火、时效(自然时效或人工时效)以及 退火。

沿海地区飞行的飞机,由于潮湿空气和工业废 气的作用,会使铝合金发生晶间腐蚀、剥蚀和应力腐 蚀^[3-6]。由于晶间腐蚀发生在金属内部,往往不易被发 现而引起结构件的突然破坏;剥蚀则导致材料强度、 塑性和疲劳性能的大幅度下降;应力腐蚀更是一旦出现,则会造成灾难性的后果^[7-11]。因此有必要对Al-Cu-Mg系2D12铝合金耐环境腐蚀性能进行全面研究,以便在确定其使用环境、使用条件时提供理论依据。

1 试验

研究所用材料为2D12铝合金,均为T4淬火自然时效状态。其名义化学成分(以质量分数计)为Cu 3.8%~4.9%, Mg 1.2%~1.8%, Mn 0.3%~0.9%, Fe \leq 0.3%, Si \leq 0.2%, Ti \leq 0.1%, Al 余量。晶间腐蚀、剥蚀以及应力腐蚀性能的测定方法和试验条件见表1,采用3种应力腐蚀试样和方法进行了应力腐蚀性能测定,各种试验的试样都取自厚板厚度中心处,所用试样的尺寸见图1。试验后进行了扫描电镜断口分析。

2 试验结果与分析

2.1 晶间腐蚀试验结果

按照HB 5255—83铝合金晶间腐蚀级晶间腐蚀倾

表1 剥蚀、晶间腐蚀以及应力腐蚀性能测定方法和试验条件

Table 1 Test method and experimental parameters for measurement of exfoliation corrosion, intergranular corrosion and stress corrosion

试验种类	试验方法	主要试验参数	
晶间腐蚀	HB 5255—83铝合金晶间腐蚀级晶间腐蚀倾向测定 ^[12]	温度:(35±1)℃	
		溶液:NaCl 30g;HCl(ρ=1.19g/mL) 10mL;去离子水1L	
剥蚀	HB 5455—90 铝合金剥层腐蚀试验方法 ^[13]	温度:室温	
		浸泡时间:96 h	
		溶液: NaCl 234 g/L; KNO3 50 g/L; HNO3(ρ =1.42 g/mL) 6.5	
		mL/L;去离子水 其余	
应力腐蚀	HB 5254—83 变形铝合金拉伸应力腐蚀试验方法 ¹¹⁴	温度:(35±1)℃	
		溶液:3%NaCl+0.5%H2O2	
	HB 5259—83 铝合金C环试样应力腐蚀试验方法[15]	温度:(5±1)℃	
		溶液:3.5%NaCl;浸泡10min,干燥50min	
	GB 12445.1—90高强度合金双悬臂梁应力腐蚀试验方法[16]	温度:(35±1)℃	
		溶液:3.5%NaCl	



图1 应力腐蚀试样的尺寸

Fig.1 Dimensions of specimens used in stress corrosion test (dimensions in mm)

向测定方法,进行了厚度 δ 为 2.0 mm 的 2D12 铝合金 T4 板材晶间腐蚀性能的测试。试验结果表明:2D12 具有晶间腐蚀倾向,从截面观察(见图 2)可发现,晶间 腐蚀可渗透至基体内部,深度达 190 μm。这是由于 在自然时效(T4 状态)下,2D12 铝合金在晶界上会连 续析出富铜的 CuAl₂相,晶界产生贫铜区,CuAl₂与晶界 贫铜区组成腐蚀电池,导致晶间腐蚀的发生^[4-5]。同时 晶界上析出的 CuAl₂相本身就是一个腐蚀电池,Al 为



图 2 2D12 铝合金 T4 板材晶间腐蚀形貌

Fig.2 Intergranular corrosion morphology of 2D12 aluminum alloy T4 sheet 阳极,Cu为阴极,晶界处形成了多电极体系,加速了晶间腐蚀。

2.2 剥蚀性能测定

按照HB 5455—90《铝合金剥层腐蚀试验方法》分 别测定了不同规格2D12抗剥落腐蚀性能,包括管材 (*ϕ* 20 mm × 1.5 mm 和 *ϕ* 100 mm × 5 mm)、型材 (XC111-18 和 XC111-27) 和棒材(*φ* 80 mm 和 *φ* 50 mm),试验结果见表2。从表2可以得出:不同规格 2D12铝合金抗剥落腐蚀性倾向不同,从P级到Ec级。 2D12铝合金的抗剥落腐蚀性能总体上不是很好,管材 和棒材都有一定的剥落腐蚀倾向,但比型材好。各种 类型的型材,抗剥落腐蚀的能力都很差,剥蚀等级达 到 Ec级。剥蚀是一种特定形式的晶间腐蚀, Al-Cu-Mg系合金经过锻造、挤压、滚压或冲击后,晶 粒变成宽长而扁平的形状,容易产生剥蚀。研究表 明⁶,2D12铝合金剥蚀通常起始于保护层薄弱或有损 伤处,从点蚀发展为晶间腐蚀,进入晶间后沿着轧压 表面的晶界继续腐蚀。腐蚀破坏了晶粒之间的结合 力,由于腐蚀产物的体积大于生成此产物金属的体 积,于是形成一种拱开的力,在内应力的协同作用下 产生层状开裂与剥落。在实际使用过程中,应采用 表面防护的方法,如阳极氧化和喷涂有机涂层,以提 高2D12铝合金的耐环境腐蚀的能力,延缓或避免剥 落腐蚀的发生。

表2 2D12铝合金剥蚀试验结果

Table 2 Exfoliation test results of 2D12 aluminum alloy

规格/mm	剥落腐蚀等级	形貌
管材,	Р	点蚀,不连续的腐蚀点,在点的
$\phi 20 \times 1.5$		边缘可能有轻微鼓起
管材,	E_{A}	表面少量鼓泡裂开,呈薄片或粉
$\phi 100 \times 5$		末,有轻微的剥层
型材,	E_{B}	有明显的分层并扩展到金属内部
XC111-18		
型材,	E_{c}	剥蚀扩展到较深的金属内部
XC111–27		
棒材,φ80	Р	点蚀,不连续的腐蚀点,在点的
		边缘可能有轻微鼓起
棒材, ϕ 50	EA	表面少量鼓泡裂开,呈薄片或粉
		末,有轻微的剥层

2.3 应力腐蚀性能测定

2.3.1 恒载荷拉伸应力腐蚀试验

按照HB 5254—83 变形铝合金拉伸应力腐蚀试

验方法,分别进行了不同规格 2D12 铝合金 L-T方向的 抗应力腐蚀性能测试,包括薄板和型材。其拉伸应力 腐蚀应力-寿命曲线见图 3,可以看出,各种规格的 2D12 铝合金拉伸应力腐蚀断裂寿命随试验应力的增 加而降低。两种薄板(δ=1.5 mm 和δ=2.0 mm)和型 材(EL2805)临界应力腐蚀门槛值分别为 160,140, 230 MPa。在进行结构设计中应避免应力集中,并应 根据临界应力腐蚀门槛值合理设计许用应力,避免在 实际环境中发生应力腐蚀断裂。





Fig.3 The curves of time-to-failure verse applied stress of constant load tests for 2D12 aluminum alloy

2.3.2 C环应力腐蚀试验结果及分析

按照 HB 5259—83《铝合金 C 环试样应力腐蚀试 验方法》进行不同规格 2D12 铝合金 S-L 方向的 C 环应 力腐蚀试验,规格有棒材(ϕ 50 mm)和两种厚板(δ = 30 mm 和 δ =18 mm),结果见表 3。从表 3 可以看出,



Table 3 Time-to-failure data obtained from C-ring stress corrosion test for 2D12 aluminum alloy

规格	取样方向	施加应力/MPa	断裂时间/d
		382	13.75
棒材, ϕ 50 mm	S-L	362	52.75
		342	>90(5)
		260	5.9
	S–L	230	15.9
厚板, δ=30 mm		200	43
	S-T	230	15.9
		200	56
		260	5.9
	S–L	230	15.9
厚板,δ=18mm		200	59
-	S-T	230	15.9
		200	66.3

棒材具有较高的抗应力腐蚀性能,在加载应力为342 MPa时,应力腐蚀断裂寿命大于90天;而两种板材的 抗应力腐蚀性能基本相当,在加载应力为200 MPa时, 应力腐蚀断裂寿命在60天左右。同时从试验结果还 可以看出,相同规格的材料S-L方向比S-T方向的抗 应力腐蚀性能差一些。这是由于在S方向加载的情况 下,裂纹更易沿L方向扩展,而在T方向容易遇到较多 交错晶粒的晶界,裂纹遇到晶粒产生分叉,消除应力, 从而抗应力腐蚀敏敏感性高。

2.3.3 预裂纹 DCB试样应力腐蚀试验结果及分析

按照GB 12445.1—90《高强度合金双悬臂梁应力 腐蚀试验方法》,进行了 2D12铝合金 T4 厚板(δ=30 mm)S-L和S-T方向的预裂纹 DCB试样应力腐蚀性能 测试。测定的 2D12铝合金 S-L和S-T方向应力腐蚀 开裂门槛应力强度因子分别为 22.6 MPa·m^{1/2}和 27.1 MPa·m^{1/2}。S-L取向试样的裂纹扩展长度大于S-T取 向试样,应力腐蚀裂纹扩展快;S-L取向试样的应力腐 蚀开裂门槛值均小于S-T取向试样。由于KISCC标志 着结构件中可以存在而又不引起应力腐蚀裂纹扩展 的最大缺陷尺寸,因此说明S-L方向与S-T方向相比 较其抗应力腐蚀性能稍差,这与上述C环应力腐蚀结 果一致。图 3是 2D12铝合金预裂纹 DCB应力腐蚀试 样断口形貌,可见不同取向的厚板应力腐蚀形貌均表 现为沿晶断裂特征。



图4 2D12铝合金30mm预裂纹DCB应力腐蚀试样断口形貌

Fig.4 Scanning electron fractographies of 2D12 specimens with 30 mm cracks failed by pre-cracking stress corrosion tests

3 结论

1) 2D12 铝合金自然时效(T4)状态具有晶间腐蚀 倾向。抗剥落腐蚀性能不是很好,管材、棒材和型材 都有一定的剥落腐蚀倾向,其中型材抗剥落腐蚀的能 力都很差。

2) 2D12 铝合金材料的拉伸应力腐蚀断裂寿命随 试验应力的增加而降低,两种薄板(δ =1.5 mm 和 δ =

2.0 mm)和型材(EL2805)临界应力腐蚀门槛值分别为 160,140,230 MPa。

3)相同规格的2D12铝合金S-L方向比S-T方向的抗应力腐蚀的性能低,其应力腐蚀开裂门槛应力强度因子分别为22.6 MPa·m^{1/2}和27.1 MPa·m^{1/2},这与上述C环应力腐蚀结果一致。

4) 2D12 铝合金应力腐蚀断口呈现典型的沿晶断 裂应力腐蚀脆性断裂特征。

参考文献:

- (1) 钱建刚,李萩,郭宝兰,等. LC4高强度铝合金的腐蚀行为 研究[J]. 腐蚀与防护,2002,23(8):340—343.
 QIAN Jian-gang, LI Di, GUO Bao-lan, et al. Corrosion Behavior of High-strength Aluminum Alloy LC4[J]. Corrosion & Protection,2002,23(8):340—343.
- [2] 罗来正,肖勇,陈智君,等. 航空用2D12铝合金在海洋大气 环境中的腐蚀行为研究[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 for Aircraft in Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 39-41.

 [3] 李劲风,张昭,曹发和,等.峰时效 AA2090 及 AA8090 铝-锂合金晶间腐蚀与剥蚀性能[J].中国腐蚀与防护学报, 2004,24(3):135—142.

LI Jin-feng, ZHANG Zhao, CAO Fa-he, et al. Intergranular Corrosion and Exfoliation Behaviors of Peak-aged AA2090 and AA8090 Al-Li Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(3):135—142.

- [4] 陈险峰,林启权,林高用,等. 2519铝合金热轧板材晶间腐 蚀的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2004,16(1):13—16.
 CHEN Xian-feng, LIN Qi-quan, LIN Gao-yong. Intergranular Corrosion of Hot Rolled Plate 2519 Aluminum Alloy[J].
 Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(1): 13—16.
- [5] WENZEL G, KNORNSCHILD G, KAESCHE H, et al. Intergranular Corrosion and Stress Corrosion Cracking of an Aged AlCu Alloy in 1N NaCl Solution[J]. Materials and Corrosion, 1991,42(9):449-454.
- [6] 李旭东,朱武峰,穆志韬,等. LD2 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2013,10(1):8—12.
 LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao, et al. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy[J]. Equipment

Environmental Engineering, 2013, 10(1):8–12.

[7] 王雁涛,杨钿. 铝合金结构件应力腐蚀裂纹机理分析[J]. 装备环境工程,2013,10(2):8—12.
 WANG Yan-tao, YANG Tian. Analysis on Stress Corrosion

Crack Mechanisms of Aluminum Alloys Structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2):8—12.

- [8] 刘明,蔡建平,张晓云,等. 2A12铝合金模拟海洋大气腐蚀的加速试验研究[J]. 材料工程,2010(增刊):348—351.
 LIU Ming, CAI Jian-ping, ZHANG Xiao-yun, et al. Study on Simulative and Accelerated Tests of 2A12 Aluminum Alloy Marine Corrosion[J]. Journal of Materials Engineering, 2010 (Suppl):348—351.
- [9] 张有宏,吕国志,任克亮,等.不同环境下Lyl2-CZ铝合金表面腐蚀损伤演化规律研究[J]. 航空学报,2007,28(1): 142—145.

ZHANG You-hong, LYU Guo-zhi, REN Ke-liang, et al. The Evolution Rhythm of Surface Corrosion Damage of LY12-CZ Aluminum in Varied Environments[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica ,2007,28(1):142-145.

[10] 李文斌,潘清林,邹亮,等. 含Sc的超高强 Al-Zn-Cu-Mg-Zr 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为[J]. 航空材料学报,2008, 28(1):53—58.

LI Wen-bin, PAN Qing-lin, ZOU Liang, et al. Intergranular and Exfoliation Corrosion Behaviour of High Strength Al-Zn-Cu-Mg-Zr Alloy Containing Sc[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(1):53-58.

- [11] 刘瑛,张品芳,陈兰君,等. 预析出对2519A 铝合金局部腐蚀性能的影响[J]. 材料工程,2014(6):11—17.
 LIU Ying, ZHANG Pin-fan, CHEN Lan-jun, et al. Effect of Pre-precipitation on Localized Corrosion Properties of 2519A Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2014 (6):11—17.
- [12] HB 5255—83,铝合金晶间腐蚀及晶间腐蚀倾向的测定[S].
 HB 5255—83, Determination of Intergranular Corrosion Tendency of Aluminum Alloys[S].
- [13] HB 5455—90,铝合金剥层腐蚀试验方法[S].
 HB 5455—90,Standard Test Method for Exfoliation Corrosion Susceptibility of Aluminum Alloys[S].
- [14] HB 5254—83,变形铝合金拉伸应力腐蚀试验方法[S].
 HB 5254—83, Standard Test Method for Tensile Stress Corrosion of Aluminum Alloys[S].
- [15] HB 5259—83,铝合金C环试样应力腐蚀试验方法[S].
 HB 5259—83, Standard Test Method for C-ring Specimens Stress Corrosion of Aluminum Alloys[S].
- [16] GB 12445.1—90,高强度合金双悬臂(DCB)应力腐蚀试验 方法[S].
 GB 12445.1—90, High Strength Alloys Method of Stress Cor-

rosion Test for Double Cantilever Beam (DCB) Specimens[S].