

# 2A12 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀损伤 形貌演化分析

李智<sup>1,2</sup>, 吕胜利<sup>2</sup>, 刘转娥<sup>3</sup>, 马君峰<sup>4</sup>

(1. 陕西国防工业职业技术学院 机械工程学院, 西安 710300; 2. 西北工业大学 无人机特种技术重点实验室, 西安 710065; 3. 航空工业第一飞机设计研究院, 西安 710089; 4. 中国飞机强度研究所, 西安 710065)

**摘要:** **目的** 探索 2A12 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀损伤形貌的演化规律。**方法** 开展实验室内 2A12 铝合金的加速腐蚀实验。为实现表面粗糙度与腐蚀损伤相关性的定量研究, 首先采用 3D 扫描成像仪对实验样品进行扫描, 取得样品微观几何特征, 实现表面粗糙度值的数字化定量表征。观察样品在 EXCO 溶液中腐蚀损伤的发生发展过程、腐蚀形貌的演化过程, 测量腐蚀样品蚀坑深度, 并分析表面粗糙度对样品腐蚀损伤的影响。**结果** 当腐蚀时间不超过 6 h 时, 2A12 铝合金样品在 EXCO 溶液中的腐蚀类型主要为点蚀, 随着时间的延长, 将向全面腐蚀发展。粗糙度值高的试件表面有打磨时形成的较深表面纹理, 这些纹理制约了点蚀坑的扩展, 使蚀坑沿纹理的方向发展, 有演化为微裂纹的可能性, 蚀坑边界的不规则处也会萌生微裂纹。粗糙度值较小的样品, 腐蚀损伤也较小, 但粗糙度对腐蚀损伤的影响随着时间的延长而减弱。**结论** 常温下, 2A12 铝合金在 EXCO 溶液中首先发生点蚀, 由于蚀坑向四周扩展的速度快于深度方向, 使腐蚀类型从点蚀向全面腐蚀演变。表面粗糙度对 2A12 铝合金样品腐蚀损伤形貌的演化有重要影响, 表面微观几何特征通过制约蚀坑扩展方向的方式来改变样品的腐蚀行为, 并造成腐蚀损伤的明显差异。随着腐蚀时间的延长, 材料逐渐失去其原有表面微观几何特征, 表面粗糙度对腐蚀行为的影响下降。

**关键词:** 2A12 铝合金; 腐蚀损伤; 表面粗糙度, 形貌演化

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.08.0015

**中图分类号:** TG172      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)08-0080-06

## Corrosion Damage Morphology Evolution of 2A12 Aluminum Alloy in EXCO Solution

LI Zhi<sup>1,2</sup>, LYU Sheng-li<sup>2</sup>, LIU Zhuan-e<sup>3</sup>, MA Jun-feng<sup>4</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China; 2. National Key Laboratory of Science and Technology on UAV, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710065, China; 3. AVIC The First Aircraft Institute, Xi'an 710089, China; 4. Aircraft Strength Research Institute of China, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the evolution of corrosion damage morphology of 2A12 aluminum alloy in EXCO solution.

**Methods** Accelerated corrosion experiments of 2A12 aluminum alloy were carried out in laboratory. To quantitatively study the correlation between surface roughness and corrosion damage, a 3D scanning imaging instrument was used to scan the specimens to obtain the micro-geometric characteristics of them and have digital quantitative characterization of surface roughness. The occurrence and development of corrosion damage and the evolution of corrosion morphology in EXCO corrosion solution were

收稿日期: 2019-03-21; 修订日期: 2019-04-17

基金项目: 陕西国防工业职业技术学院专项科研计划项目 (Gfy18-24)

作者简介: 李智 (1975—), 男, 陕西西安人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为腐蚀环境下铝合金材料的损伤、力学性能及服役寿命研究。

observed. The pits depth of the specimens was measured and the effect of surface roughness on corrosion damage was analyzed.

**Results** It was found that when the corrosion time did not exceed 6h, the corrosion type of 2A12 aluminum alloy specimens in EXCO solution was mainly pitting corrosion, which would develop toward general corrosion with the extension of time. There were some deep textures formed by grinding on the surface of specimen with high roughness value. These textures restricted the expansion of pit, and made the pit develop along the direction of the texture, which may evolve into micro cracks. Micro crack may also occur at the irregular boundary of pit. Specimens with lower surface roughness had less corrosion damage, but the effect of roughness on corrosion damage diminished over time. **Conclusion** At room temperature, 2A12 aluminum alloy firstly has pitting in EXCO solution, and the corrosion type evolves from pitting to general corrosion due to faster expansion of the pits to periphery than to depth. Surface roughness plays an important role in the evolution of corrosion damage morphology of 2A12 aluminum alloy specimens. Micro-geometric characteristics of the surface change the corrosion behavior of the specimens and cause obvious differences in corrosion damage by restricting the propagation direction of corrosion pits. With the extension of corrosion time, the material gradually loses its original surface micro-geometric characteristics, and the influence of surface roughness on corrosion behavior decreases.

**KEY WORDS:** 2A12 aluminum alloy; corrosion damage; surface roughness; morphology evolution

2A12 铝合金是一种高强度硬铝, 具有质量轻、力学性能好的优点, 在飞机等航空装备中得到大量应用。大气环境中含有多种腐蚀性物质, 会造成铝合金材料的腐蚀损伤, 成为飞机零件失效的重要原因之一。材料的腐蚀行为受多种因素影响, 从而呈现出不同的腐蚀类型和损伤特征<sup>[1-2]</sup>。文献[3-9]表明, 零件的表面粗糙度是影响材料腐蚀行为的重要因素之一。在飞机各个零件的加工过程中, 采用了多种不同的冷、热加工工艺, 如金属切削、压力成形、焊接等, 不同的加工方法使零件表面具有不同的粗糙度。为研究 2A12 铝合金在环境中的腐蚀损伤演化规律, 明确零件表面粗糙度对材料腐蚀损伤特征的影响, 开展实验室内 2A12 铝合金在 EXCO 腐蚀溶液中的加速腐蚀实验<sup>[10]</sup>。该研究对于明确 2A12 铝合金的腐蚀损伤机理具有重要意义, 并为合理确定飞机 2A12 铝合金零件加工的表面质量指标提供了理论依据。

## 1 试验

### 1.1 方法

腐蚀的发生、发展是一个较为缓慢的过程。在铝合金材料的实际服役环境中, 常见的腐蚀类型为点蚀和剥落腐蚀, 而剥落腐蚀在发生的初期阶段也表现为点蚀的形态。为便于研究, 在实验室内开展常温下 2A12 铝合金材料的加速腐蚀实验。EXCO(exfoliation corrosion) 溶液是强酸性的腐蚀介质, 表观 pH 值为 0.4。文献[11]指出, EXCO 溶液浸泡可以再现外场出现的腐蚀损伤, 是一种合理有效的加速腐蚀试验方法。针对 LY12CZ 矩形平板试件 EXCO 溶液加速腐蚀和青岛团岛大气暴露试验, 采用统计分析的方法得出对应 50%置信水平的加速腐蚀因子为 2.60 a/d, 即实验室加速腐蚀 1 d 相当于外场暴露 2.60 a。因此, 依

据 ASTM(G34-01)标准配制 EXCO 溶液作为实验腐蚀介质, 其成分见表 1。腐蚀溶液体积与试验样品腐蚀区域面积之比为 30 mL/cm<sup>2</sup>。

表 1 EXCO 溶液的成分及比例

成分	NaCl	KNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> (质量分数为70%)
比例	234 g/L	50 g/L	6.3 mL/L

采用线切割工艺, 制得 2A12-T4 铝合金板矩形试验件。为便于观察样品腐蚀形貌随腐蚀时间的演化过程及表面粗糙度值对腐蚀损伤的影响, 利用 3D 扫描成像技术对实验样品表面进行扫描, 取得待腐蚀区域表面微观几何特征数据, 实现表面粗糙度值的数字化定量表征。采用正交实验方案, 以腐蚀时间、表面粗糙度值为控制变量进行分组实验。将准备好的样品待腐蚀区域浸没于 EXCO 溶液中。腐蚀时间分别控制为 2、4、6 h, 相当于在实际环境中服役 80、160、240 d。达到规定的腐蚀时间后, 取出样品, 观察腐蚀区域的宏微观形貌, 分析 2A12 铝合金材料在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤演化规律。观察不同表面粗糙度样品腐蚀后形貌的差异, 比较分析表面粗糙度对样品腐蚀行为的影响。腐蚀坑的深度可用来反映材料的腐蚀损伤程度。采用激光位移传感测量技术测量样品表面蚀坑深度数据, 作为损伤程度的表征值, 以实现粗糙度值对样品腐蚀损伤程度影响的定量研究。

### 1.2 样品

选择厚度为 3 mm 的 2A12-T4 轧制铝合金板为实验材料, 其化学成分见表 2。采用线切割工艺加工矩形实验样品, 设计尺寸为 20 mm×100 mm, 边缘打磨光滑。样品前端部 15 mm 为腐蚀区域, 如图 1 所示。用机械抛光的方法去除表面包覆层。将试验件分为 A、B 两组, 并对将要腐蚀的区域进行不同的表面处理: A 组用 500#水砂纸打磨, B 组用 500#、800#、1200#、

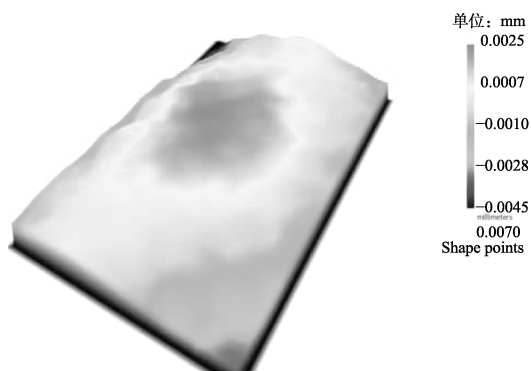
1500#水砂纸逐级打磨。使用 Coherix ShaPix 3D 高精度光学平面测量仪对打磨后试验件扫描成像,取得待腐蚀区域的微观几何特征数据,如图 2 所示。该数据可表征两组试验件不同的表面粗糙度。扫描结果显示, A、B 两组试验件的表面微观不平峰谷值最大差值分别为 7.0、4.8  $\mu\text{m}$ 。



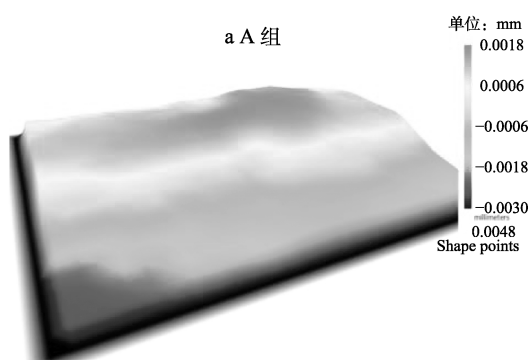
图 1 试验样品

表 2 2A12 铝合金材料的化学成分 %

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Al
质量分数	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	3.80~4.90	0.30~0.90	1.20~1.80	$\leq 0.1$	$\leq 0.3$	$\leq 0.15$	余量



a A 组



b B 组(经 1500#砂纸打磨处理)

图 2 试验件腐蚀前表面微观几何特征

### 1.3 试验步骤

使用 LHS-100CL 恒温箱控制腐蚀试验环境温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。使用石蜡涂覆加工打磨好的样品非腐蚀区。将 A、B 组试验样品端部腐蚀区域分别浸泡于装有 90 mL 腐蚀溶液的玻璃容器内。控制腐蚀时间长度分别为 2、4、6 h,以取得不同表面粗糙度及腐蚀时间下的腐蚀样本。达到规定腐蚀时间后,取出试样,用 Union DZ 3 连续变焦视频显微镜对腐蚀区域形貌、腐蚀产物进行观察。利用超声振动清

洗去除腐蚀产物并用冷风吹干,然后用 Hp Scanjet-8200 扫描仪对腐蚀区域扫描,取得宏观腐蚀形貌,再对去除腐蚀产物后的样品表面进行显微观察。然后用 KEJING SCH-I 测厚仪配合 Keyence LK-G30 激光位移传感器对样品表面蚀坑深度进行测量,取得蚀坑深度分布数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观腐蚀形貌演化分析

A、B 两组试验件在 25  $^{\circ}\text{C}$  的恒温环境中,经过时长分别为 2、4、6 h 腐蚀后的表面宏观形貌如图 3 所示。对于 A 组样品,当腐蚀时间达到 2 h (如图 3a 所示),样品表面腐蚀区域出现较多点蚀坑,蚀坑尺寸较小,在整个腐蚀区域呈大致均匀分布;当腐蚀时间达到 4 h (如图 3b 所示),部分蚀坑变大,颜色变黑,表明蚀坑深度增加;当腐蚀时间达到 6 h (如图 3c 所示),蚀坑已扩展且相互连接成片,腐蚀区域呈大面积均匀腐蚀状态,腐蚀程度严重。对于 B 组样品,当腐蚀时间达到 2 h (如图 3d 所示),样品表面仅有极少的腐蚀活性点;当腐蚀时间达到 4 h (如图 3e 所示),可见微小蚀坑的分布密度变大,但腐蚀程度较轻,近似于 A 组样品 2 h 的腐蚀程度;当腐蚀时间达到 6 h,腐蚀有了进一步发展,蚀坑分布密度进一步增加,但蚀坑尺寸扩展程度有限,说明样品腐蚀损伤较小。

### 2.2 微观腐蚀形貌演化分析

通过 Union DZ 3 视频显微镜观察样品表面微观腐蚀形貌。以 A 组试验件不同时时长下腐蚀形貌的对比来说明样品腐蚀形貌随时间演化的过程。图 4a—c 分别为 A 组样品腐蚀 2、4、6 h 后的腐蚀形貌。可以看出,在腐蚀 2 h 后,样品表面已经出现较多独立分布的腐蚀坑,开口尺寸大约为 10~20  $\mu\text{m}$ ,形状大致近似圆形;当腐蚀时间增加到 4 h,腐蚀程度明显加剧,样品表面出现分布密集的腐蚀坑,蚀坑开口尺寸大约为 30~50  $\mu\text{m}$ ,且相邻蚀坑逐渐出现连结,蚀坑颜色变得更黑,显示蚀坑深度变大;当腐蚀达到 6 h,相互连接的蚀坑融合为一体,造成样品表面更大的腐蚀损伤。

B 组样品腐蚀形貌的结果显示,有着与 A 组相同的形貌演化过程,但腐蚀程度较轻。B 组样品腐蚀 6 h 后的表面形貌如图 5 所示,可见样品表面出现若干大小不一、形态各异的点蚀坑,但较多蚀坑的开口形状近似于圆形或不规则形状,单个点蚀坑开口尺寸范围在 20~80  $\mu\text{m}$  之间,少部分蚀坑在扩展过程中相互连接,造成较大面积的腐蚀损伤。蚀坑边缘有堆积的白色腐蚀产物,表现出晶间腐蚀的特征。

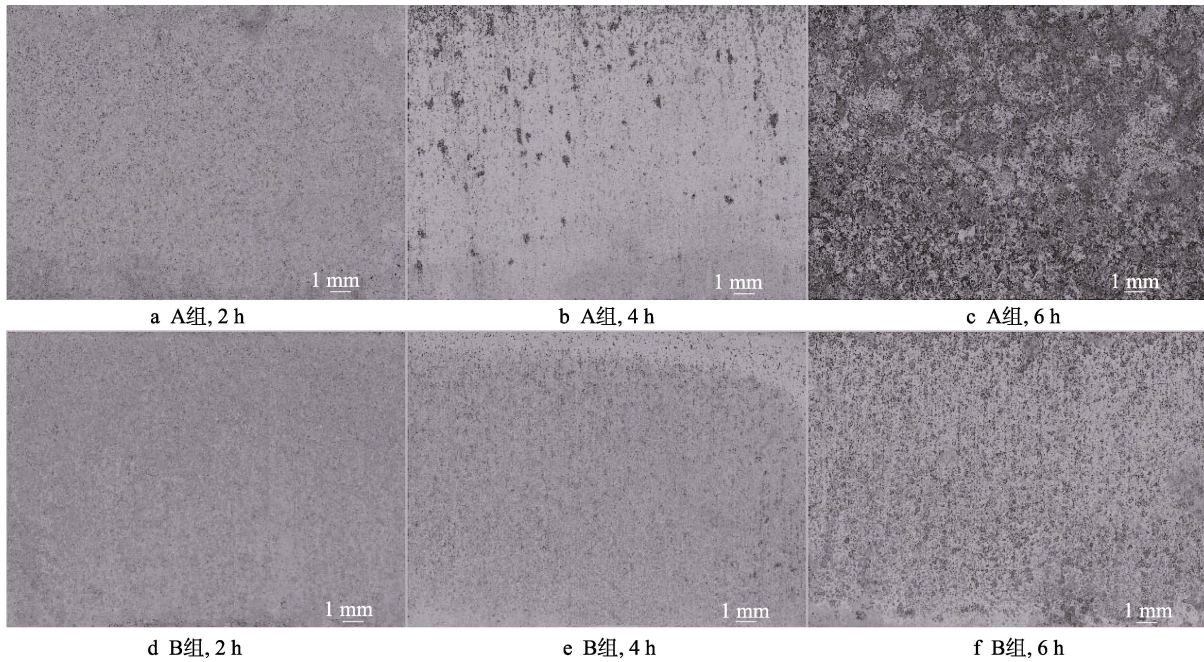


图 3 样品宏观腐蚀形貌

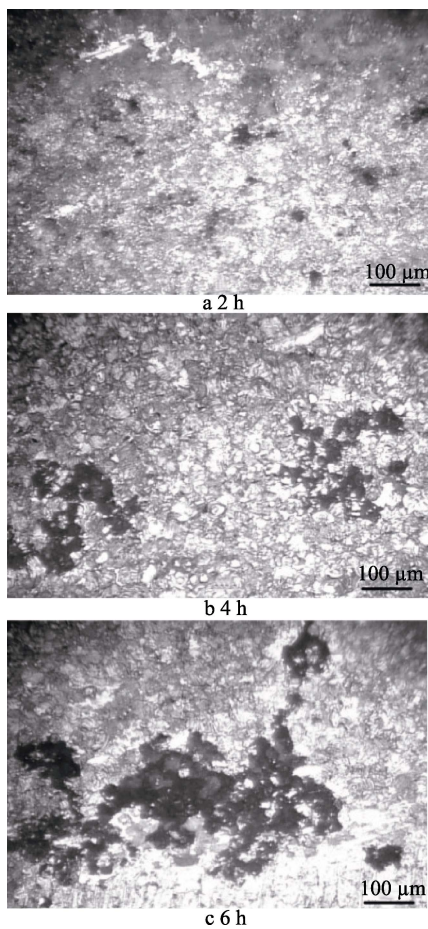


图 4 腐蚀形貌随时间的演化

### 2.3 腐蚀损伤分析

样品在去除腐蚀产物后，能够更加清晰地呈现出材料腐蚀损伤的状况。随着时间的延长，数个较小的

腐蚀坑扩展并连接成圆形较大蚀坑的过程如图 6 所示。当腐蚀进行到 4 h，在图 6 所示区域，材料的表面已出现约 10 个点蚀坑，蚀坑开口尺寸在 20~50 μm 之间；当腐蚀时间达到 6 h，这些蚀坑已融合在一起，形成一个圆形的较大蚀坑，蚀坑开口尺寸约 200 μm。多个较大蚀坑进一步连接成片，从而使腐蚀形貌演化为全面均匀腐蚀的过程如图 7 所示。

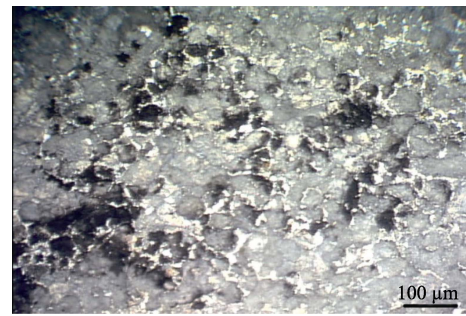


图 5 2A12 铝合金样品在 EXCO 溶液中微观腐蚀形貌

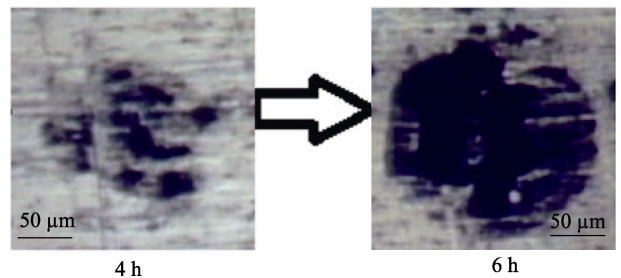


图 6 较大点蚀坑的形成过程

由图 7 可见，随着时间的延长，1、2、3、4 四个蚀坑不断扩展，进而连接成片。值得指出，并没有证据表明蚀坑是“有意”相互靠近、连接，而是各自独立发展，由于尺寸扩大而导致勾连成片。图 8 显示，

蚀坑不仅向四周扩展,还沿深度方向发展,且程度不均,这将对材料性能造成更加严重的损伤。蚀坑中颜色的差异表明在深度方向上的差异,颜色较深的区域显然具有更大的蚀坑深度尺寸。

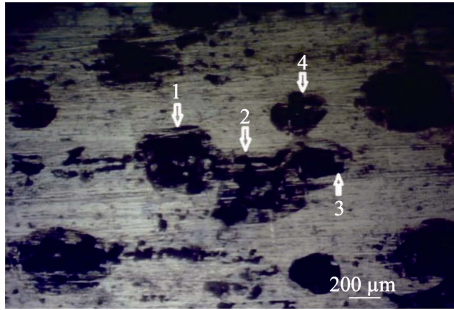


图7 独立点蚀坑发展连接成片

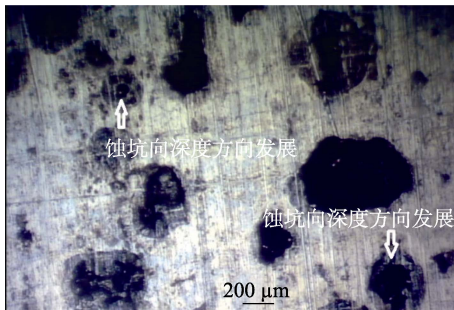


图8 点蚀坑向深度方向发展

由图9可见,蚀坑边缘萌生微小裂纹。其原因在于腐蚀对材料表面的破坏使得浅表层材料失去了原有的平衡分布状态,形成了内应力,而蚀坑边界的不规则性易造成严重的应力集中,从而促进了微小裂纹的萌生。随着腐蚀时间的延长,微裂纹扩展,有成为宏观可见较大裂纹的可能性,如图10所示。

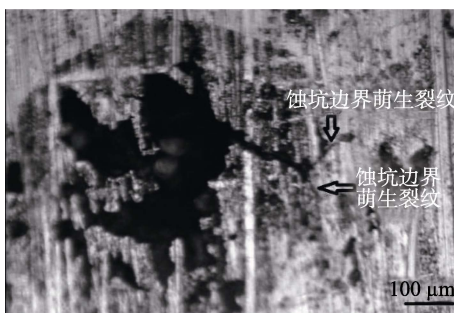


图9 蚀坑不规则边界处萌生裂纹

### 2.4 表面粗糙度对腐蚀损伤的影响分析

图11显示,样品表面粗糙度在蚀坑的发展过程中具有很大的影响。箭头所指位置显示,蚀坑的边界沿着表面较深的打磨纹理发展。这说明表面粗糙度对样品的腐蚀行为产生了重要影响,在一些情况下决定了蚀坑扩展的方式。打磨形成的纹理,可被看作是样品表面因加工而留下的“划痕”。沿着样品表面纹理发展的同时,腐蚀将向深度发展,可能在样品表面形成裂纹,给材料造成严重损伤。

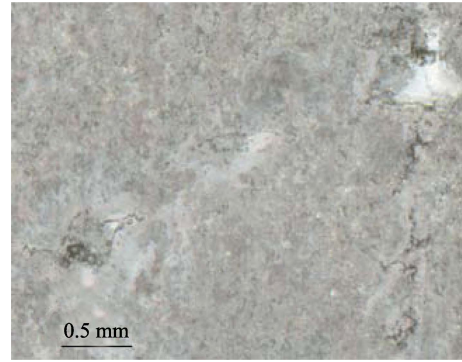


图10 微裂纹扩展为宏观可见裂纹

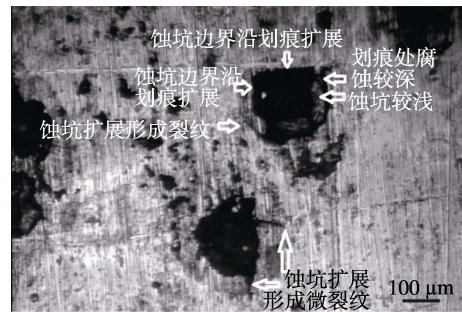


图11 表面划痕对蚀坑扩展的影响

蚀坑深度尺寸能够更好地表征材料因腐蚀而受到的损伤,因此通过对A、B两组具有不同表面粗糙度样品在腐蚀后的蚀坑深度数据来比较分析粗糙度对材料腐蚀损伤的影响。腐蚀时间为2h时,两组样品蚀坑深度的分布如图12所示。依据蚀坑分布深度,可见B组腐蚀损伤程度小于A组。两组样品蚀坑平均深度的对比见表3,由表3可知,当腐蚀时间分别为2、4、6h时,B组的蚀坑深度都远小于A组。当腐蚀时间为2h,B组的蚀坑深度仅为A组的43.07%,随着时间的延长,差距缩小;当腐蚀时间达到6h,B组的蚀坑深度为A组的62.46%。原因在于随着腐蚀程度的加大,材料逐渐失去其原有表面微观几何特征,粗糙度对材料腐蚀行为的影响降低。另外,对比蚀坑深度与蚀坑开口尺寸可以看出,开口尺寸远大于坑深,说明腐蚀沿材料表面发展得更快,而沿深度方向的发展较慢。可以推断,若腐蚀时间继续延长,点蚀将继续在材料表面扩展、融合,发展为全面腐蚀,同时也不能排除发生蚀坑沿深度方向发展,造成穿孔的可能性。

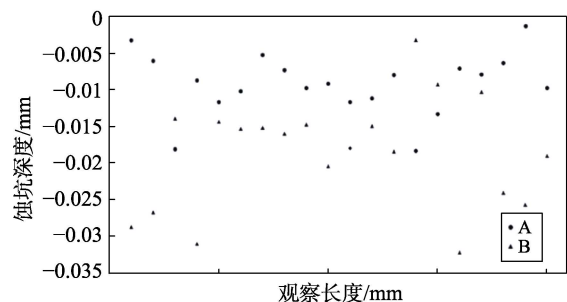


图12 两组样品蚀坑深度分布对比 (t=2h)

表 3 不同表面质量及腐蚀时长的样品平均腐蚀深度

腐蚀时间/h	$h_A/\text{mm}$	$h_B/\text{mm}$	$(h_B/h_A)/\%$
2	0.021 13	0.009 10	43.07
4	0.023 96	0.012 54	52.34
6	0.025 73	0.016 07	62.46

### 3 结论

1) 常温下, 当腐蚀时间不超过 6 h (当量腐蚀时间 240 d), 2A12 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀类型为点蚀。样品表面首先出现微小的腐蚀活性点, 这些活性点逐渐发展成为小的点蚀坑。随着时间的推移, 蚀坑边界融合成片, 形成较大状腐蚀损伤。由于蚀坑在材料表面扩展的速度高于坑深方向, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀类型有转变为全面腐蚀的趋势。

2) 样品腐蚀程度随时间延长而加剧, 但与表面微观几何不平度值为  $7\ \mu\text{m}$  的样品相比,  $4.8\ \mu\text{m}$  样品的腐蚀发展程度较轻。说明在 EXCO 溶液中, 表面粗糙度对 2A12 铝合金样品的腐蚀具有重要的影响。表面粗糙度通过改变腐蚀发展方向的方式来影响样品的腐蚀行为。点蚀坑向四周的扩展会受到材料表面较深纹理的制约, 并沿着纹理的方向发展, 存在着演化为微裂纹的可能性。随着腐蚀时间的延长, 材料逐渐失去其原有表面微观几何特征, 表面粗糙度对腐蚀行为的影响下降。

3) 点蚀沿各个方向的不均衡发展形成了不规则的蚀坑边界, 而不规则的蚀坑边界易造成严重应力集中, 诱发微裂纹的萌生。

4) 提高零件表面加工质量, 降低粗糙度值, 可以有效降低 2A12 铝合金材料在 EXCO 溶液中的腐蚀损伤。

### 参考文献:

- [1] 刘在健, 王佳, 张彭辉, 等. 5083 铝合金在海水中的腐蚀行为及其阴极保护研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35 (3): 239-244.
- [2] 张毛飞. 基于近场动力学的点蚀及其数值仿真[D]. 西安: 西北工业大学, 2017.
- [3] WALTER R, BOBBY M. Influence of Surface Roughness on the Corrosion Behaviour of Magnesium Alloy[J]. Materials and Design, 2011, 32: 2350-2354.
- [4] LI W, LI D Y. Influence of Surface Morphology on Corrosion and Electronic Behavior[J]. Acta Mater, 2006, 54: 445-452.
- [5] 王梅丰, 李光东, 杜楠. 表面粗糙度对 304 不锈钢早期点蚀行为影响的电化学方法[J]. 失效分析与预防, 2012, 7(2): 86-90.
- [6] 张志明, 王俭秋, 韩恩厚, 等. 表面状态对 690TT 合金腐蚀及应力腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(6): 441-445.
- [7] 李晨钰, 朱立群, 等. 温度对 2A12 铝合金在模拟油箱积水环境中初期腐蚀行为的影响[J]. 航空学报, 2013, 34(6): 1493-1500.
- [8] HIROAKI N, HIROTO Y, YOHEI Y. Time Dependent Development of Aluminum Pitting Corrosion[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 2015(12): 1-10.
- [9] ARRABAL R, MINGO B, PARDO A, et al. Pitting corrosion of Rheocast A356 Aluminum Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2013, 73(2): 342-355.
- [10] NAKANO H, YAMAGUCHI H, YAMADA Y, et al. Effects of High-pressure Torsion on the Pitting Corrosion Resistance of Aluminum-Iron Alloys[J]. Materials Transactions, 2013, 54(9): 1642-1649.
- [11] 贺小帆, 刘文珽, 杨洪源. 铝合金加速腐蚀因子模型与分析[J]. 航空材料学报, 2008, 28(3): 77-81.