

腐蚀与防护

7050 铝合金局部腐蚀与电化学性能的关联性研究

邹安, 邓运来, 叶凌英, 郭晓斌

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: **目的** 探明 7050 铝合金的点腐蚀机理。**方法** 利用 ZEISSM10A 扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对在 NaCl 溶液中腐蚀不同时间的 7050 铝合金试样表面的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相进行原位分析, 并结合对应的电化学阻抗谱, 研究 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相成分、尺寸的差异性对 7050 铝合金腐蚀性能的影响。**结果** 原位腐蚀结果表明, $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相的点蚀特征取决于相的尺寸和成分, $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相中 Fe 含量的变化率呈先增大后减小的趋势。其中 Fe 含量变化程度最大的是平均直径约 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 在经过 1.5 h 腐蚀后, 其变化率达到了 58.62%; 其次是平均直径约 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 在经过 1 h 腐蚀后, 其变化率为 52.13%; 而 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在点蚀过程中 Fe 含量的变化率大都在 10% 以下。电化学阻抗谱结果表明, T6 态 7050 铝合金在 150 g/L NaCl 溶液中经过 2 h 腐蚀后阻抗最强, 其 R_p 值为 $229.3\text{ }\Omega$, R_b 值为 $2\text{ }801\text{ }\Omega$ 。**结论** 在 150 g/L NaCl 溶液中 T6 态 7050 铝合金表面点蚀主要发生在 0.5~1.5 h 以内, 腐蚀 2 h 时合金已不受 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相引起的表面点蚀的影响。当浸泡时间达到 2 h 后, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸、Fe 含量都略有减小, 相比未腐蚀状态 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的总体面积减少了 4.72%, Fe 含量减少了 7.59%。对 R_b 值影响较大的是平均直径为 $1.5\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相。

关键词: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相; 7050 铝合金; 原位腐蚀; 电化学

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)10-0226-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.023

Correlation between Localized Corrosion and Electrochemical Performance of 7050 Aluminum Alloy

ZOU An, DENG Yun-lai, YE Ling-ying, GUO Xiao-bin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: In order to explore the pitting corrosion mechanism of 7050 aluminum alloy and the influence of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ on the corrosion performance of 7050 aluminum alloy. In this paper, ZEISSM10A scanning electron microscope (SEM) and energy spectrometer (EDS) were used to analyze the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase on the surface of 7050 aluminum alloy samples corroded in NaCl solution for different time. Combined with the corresponding electrochemical impedance spectroscopy, the influence of the difference of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase composition and size on the corrosion performance of 7050 aluminum alloy was studied.

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2021-12-31

Received: 2021-08-17; Revised: 2021-12-31

基金项目: 国家新材料生产应用示范平台建设项目重点项目 (TC190H3ZV)

Fund: National New Material Production and Application Demonstration Platform Construction Project Key Project (TC190H3ZV)

作者简介: 邹安 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铝合金腐蚀机理。

Biography: ZOU An (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: aluminum alloy corrosion mechanism.

通讯作者: 郭晓斌 (1994—), 男, 博士, 特聘副教授, 主要研究方向为铝合金表面处理与腐蚀机理。

Corresponding author: GUO Xiao-bin (1994-), Male, Doctor, Distinguished associate professor, Research focus: surface treatment and corrosion mechanism of aluminum alloy.

引文格式: 邹安, 邓运来, 叶凌英, 等. 7050 铝合金局部腐蚀与电化学性能的关联性研究[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 226-234.

ZOU An, DENG Yun-lai, YE Ling-ying, et al. Correlation between Localized Corrosion and Electrochemical Performance of 7050 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 226-234.

The study found that the specific composition of the $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ phase on the surface of the T6 7050 aluminum alloy is in the range of $\text{Al}_{60.3}\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}$ to $\text{Al}_{7.4}\text{Cu}_2\text{Fe}$, so the second phase of the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ type is studied in this paper. And with the increase of the size of the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase, its Fe content tends to increase overall. Among them, the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with the size in the range of 1.5-3 μm has the largest number and the largest area, accounting for 79.1% of the total $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase area. The in-situ corrosion results show that the pitting characteristics of the $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ phase depend on the size and composition of the phase, and the change rate of Fe content in the $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ phase first increases and then decreases. Among them, the largest change in Fe content is the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with an average diameter of about 1.7 μm . After 1.5 h of corrosion, the change rate reaches 58.62%. Secondly, the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with an average diameter of about 2.4 μm has a change rate of 52.13% after 1 h of corrosion, while the Fe content change rate of the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with an average diameter of about 2.4 μm during the pitting corrosion process is mostly below 10%. The results of electrochemical impedance spectroscopy showed that the R_s value of the samples after different corrosion treatments changed greatly. The R_s value of the sample after corrosion for 0.5 h was the highest, reaching 29.84 Ω , and the R_s value of the sample after corrosion for 1.5 h was the lowest, which was 2.20 Ω . The resistance of 7050 aluminum alloy in T6 state after being immersed and corroded in a NaCl solution with a concentration of 150 g/L decreases first and then increases. After 2 h of corrosion, the resistance is the strongest, with R_p value of 229.3 Ω and R_b value it is 2 801 Ω .

Therefore, we can find that the surface pitting corrosion of 7050 aluminum alloy in T6 state in 150 g/L NaCl solution mainly occurs within 0.5 h to 1.5 h, and the alloy is not affected by surface pitting corrosion caused by $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase after 2 h corrosion. When the immersion time reaches 2 h, the size and Fe content of the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase are slightly reduced. Compared with the uncorroded state, the overall area of the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase is reduced by 4.72%, and the Fe content is reduced by 7.59%. The $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with an average diameter in the range of 1.5-2.5 μm has a greater influence on the R_b value. In summary, the main influence on the pitting corrosion performance of 7050 alloy is the $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ phase with a size range of 1.5-2.5 μm . The Fe content and size change during the corrosion process are more significant than those in the size range of 2.5-9.5 μm .

KEY WORDS: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase; 7050 aluminum alloy; in-situ corrosion; electrochemistry

7050 铝合金重量轻、强度高、抗疲劳性能较好, 且具有良好的成形性能和耐腐蚀性能, 在军事和航空工业中得到了广泛的工程应用^[1-4]。由于 7050 铝合金应用条件苛刻, 因此对材料性能要求极高^[2]。然而, 7050 铝合金对局部腐蚀 (LG) 表现出很高的敏感性, 包括点蚀、晶间腐蚀 (IGC)、剥落腐蚀 (EXCO) 和应力腐蚀开裂 (SCC), 这增加了失效风险, 从而限制了 7050 铝合金的应用范围^[5-6]。在实际应用中, 金属的耐蚀性直接影响其使用寿命。因此探索 7050 铝合金的腐蚀机理, 以及如何减缓腐蚀速率、提高其耐腐蚀性一直是人们关注的问题。Al-Zn-Mg-Cu 合金的工业生产涉及铸造、均质、预热、变形、固溶、淬火和时效等一系列工艺, 在每一个过程中金属间化合物粒子的析出和溶解对后续过程的组织演变和最终的力学性能都有着重要的影响^[7-8]。合金优异的性能组合在很大程度上取决于合金中存在的弥散物和各种组成 (不溶) 相强化沉淀的稳定性、形态和化学性质, 相性质的改变可能直接影响合金的力学性能和腐蚀行为^[9-11]。

7050 铝合金中主要存在 η 相、S 相、T 相以及 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 其中尺寸粗大的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在蠕变时效和固溶时效处理后都不会发生显著变化^[12-16], 而 7050 铝合金型材表面的点蚀主要起源于 $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ 或 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

等电势高于铝基体的第二相^[16]。点蚀是局部腐蚀中常见的腐蚀行为之一, 腐蚀介质会从点蚀孔洞处进一步深入, 导致更严重的腐蚀^[17-19]。Al-Zn-Mg-Cu 合金的点蚀和初始腐蚀损伤的发展与金属间化合物 ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 Al_3Fe 和 Al_6Mn 等) 的存在密切相关。由于富含合金元素的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 等与 Al 基体存在电位差, 因此电化学行为有显著不同, 被认为是点蚀的起始部位^[18,20-21]。而金属间化合物颗粒是作为阳极还是阴极取决于它们的化学成分^[22], 作为阴极的金属间化合物在腐蚀过程中很容易从铝基体上脱落, 因此阴极颗粒对铝合金的耐蚀性危害更大^[18,23-24]。Birbilis 等^[24]发现 AA7075-T651 中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 占第二相总数的 65%, 且其尺寸较大、形状不规则。在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中腐蚀损伤发展的早期阶段, 由 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 引起的腐蚀起主导作用, 并确定了 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相对 AA7075-T651 基体是阴极的电化学特性。也有研究表明在 Al-Zn-Mg-Cu 合金的局部腐蚀由粗颗粒开始, 其中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 最容易被腐蚀^[25]。本文主要研究 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相对 7050 铝合金腐蚀行为的影响。

关于 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相对 Al-Zn-Mg-Cu 合金腐蚀行为的影响目前研究成果已有很多。Sun 等^[20]发现 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相与基体之间的电位差为 410.8 mV, 电位差促进了点蚀的发生。且 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相通过周围基体的阳极溶

解促进相-基体界面点蚀的发生, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相中 Al 元素会受周围基体的影响选择性溶解, 形成与基体具有更高的电位差的富 Cu 和富 Fe 团簇。Chen 等^[18]发现 Al-Zn-Mg-Cu 合金的耐蚀性与第二相体积呈正相关, 且相在晶界上非连续分布或者在晶内密集分布对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的耐蚀性有利。Chemin 等^[26]比较了 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在 7475-T7351 和 7081-T73511 合金中电化学腐蚀行为, 发现其腐蚀电位和点蚀电位非常相似, 并且 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相周围都发生基体溶解。赵凤等^[27]发现当合金中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相数量较少、尺寸较小、分布较均匀时, 其抗剥落腐蚀性能较好。研究人员探索了金属间化合物在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的腐蚀机理, 也对相尺寸和分布对合金腐蚀性能的影响进行了分析。本文则希望通过研究金属间化合物 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 在点蚀过程中化学成分和尺寸的变化, 建立其演变规律与电化学性能的定量关系。

本文主要研究 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相对 7050 铝合金腐蚀性能的影响, 采用原位腐蚀试验探明 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相成分、尺寸对材料点蚀的影响规律, 并通过拟合电化学阻抗谱, 揭示点蚀过程中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的演变与 7050 铝合金耐腐蚀性能的定量关系。

1 试验

1.1 试样制备

本试验所用材料为 T6 态 7050 铝合金轧制板材, 其化学成分 (以质量分数计) 为: Zn 6.2%, Cu 2.4%, Mg 2.1%, Fe 0.15%, Mn 0.1%, Si 0.12%, Zr 0.1%, Ti 0.06%, Cr 0.04%, 其他 0.15%, Al 余量。将试验板材在 470 °C 条件下进行 1 h 的固溶处理, 固溶结束后水淬至室温, 然后马上进行 120 °C 保温 24 h 的时效处理。

将 7050 铝合金试样试验面依次用 80#—1500# 的砂纸进行逐级打磨, 再用 800# 的金相砂纸进一步打磨, 最后用 1.0 μm 的金刚石粉末在抛光机上抛光至镜面。试样腐蚀浸泡的溶液是 150 g/L 的 NaCl 溶液, 腐蚀过程中放置在水浴锅中保持 25 °C 恒温。试样试验面平行于轧制面, 试验面呈水平向上, 溶液体积与试样试验面面积比为 20 mL/cm²。

1.2 原位腐蚀

取固溶时效后的板材经线切割制备得到尺寸为 20 mm×10 mm×8 mm 的试样, 打磨抛光后用硬度计在试验面标记 1 个硬度点。使用 ZEISSM10A 扫描电子显微镜 (SEM) 结合能谱仪 (EDS) 对硬度点附近不同尺寸和形状的相进行显微形貌和成分分析, 并标记。然后将试样浸泡在 NaCl 溶液中进行腐蚀, 每隔 0.5 h 取出, 用超声波清洗后吹干, 再使用 SEM+EDS 观察分析标记的相的大小、形貌以及成分的变化, 共

腐蚀 2 h。相的尺寸用 Image J 软件测量。

1.3 电化学阻抗谱测定

取固溶时效后的板材经线切割制备得到尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm 的试样, 打磨抛光后分别在 NaCl 溶液中浸泡 0、0.5、1、1.5、2 h, 然后进行电化学阻抗谱测定。电化学阻抗谱采用 MUL TI AUTOLAB M204 电化学工作站进行测定, 试验溶液为 3.5%NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极。将试样浸泡在溶液中测得开路电位, 待电位稳定后进行交流阻抗谱测试, 电化学阻抗谱测试的频率范围是 0.1 Hz~100 kHz, 并用 Zsimpwin 软件对 EIS 数据进行拟合。

2 结果及分析

2.1 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的尺寸和 Fe 含量

为了研究 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相的尺寸对 7050 铝合金腐蚀性能的影响, 本文以 0.5 μm 为一个尺度差对不同尺寸的相进行分类讨论。固溶时效后铝合金试样表面的第二相分布和形态的 SEM 图如图 1 所示。EDS 结果表明, 7050 铝合金中粗大第二相大都为亮白色的 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相, 其主要以板状、棒状或针状的形态出现。 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相的具体成分在 $\text{Al}_{60.3}\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}$ 到 $\text{Al}_{7.4}\text{Cu}_2\text{Fe}$ 范围内, 因此本文研究的是 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 型的第二相。另外有一小部分灰色圆形的 Al_2CuMg 相, 其平均直径主要为 1~1.5 μm 。EDS 结果显示大于 9.5 μm 的相区域为多个小尺寸相的聚集, 因此, 本文只考虑平均直径为 1.5~9.5 μm 的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相。由于 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的长径比不为 1, 所以统计相面积时使用平均直径, 按圆形统计。尺寸为 1.5~3 μm 的相在放大倍数为 100 的 SEM 图中统计 (1 130 μm ×750 μm), 尺寸为 3~9.5 μm 的相在放大倍数为 1 000 的 SEM 图中统计 (113 μm ×75 μm), 进行统计的 SEM 图片数量不少于 15 张。李妮^[28]指出 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 金属间化合物在铝合金中作为阴极相, 且其与铝基体的微电偶效应由弱到强为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ < $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ 。由此可见, 对于 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相, Fe 含量越高, 相与铝基体之间的电位差越大, 越容易成为点蚀的起始位置。所以, Fe 含量是决定 $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}$ 相与基体电位差的首要原因, Fe 含量的变化也能反映点蚀的过程。通过 EDS 结果得到 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸和 Fe 含量的关系如图 2 所示, 随着 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸的增大, Fe 含量总体呈增多的趋势。部分尺寸较大的相的 Fe 含量较低, 可能是由于其为尺寸较小的相聚集成; 而部分尺寸较小的相的 Fe 含量较高, 可能是由于其为尺寸较大相的表层。尺寸在 1.5~2、2~2.5、……、9~9.5 μm 范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的平均面积占比和数量如图 3 所示, 发现尺寸在 1.5~3 μm 尺寸范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相数量最多、面积占比最大, 占总 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相面积的 79.1%。

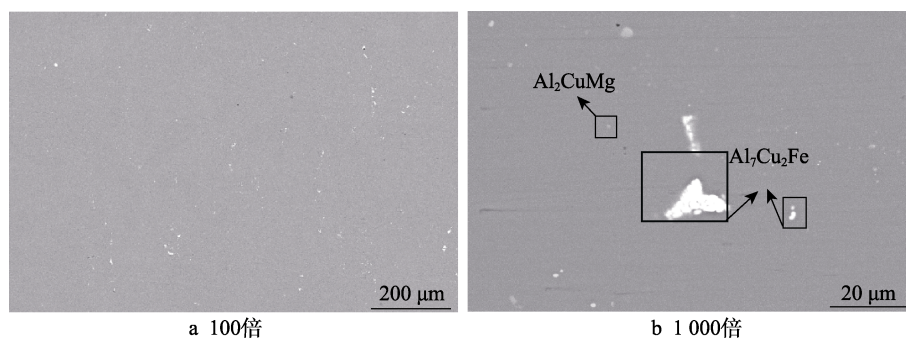
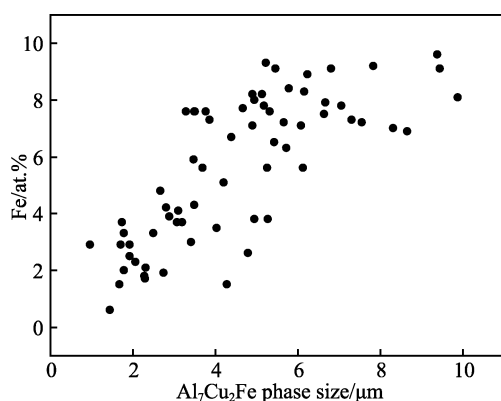
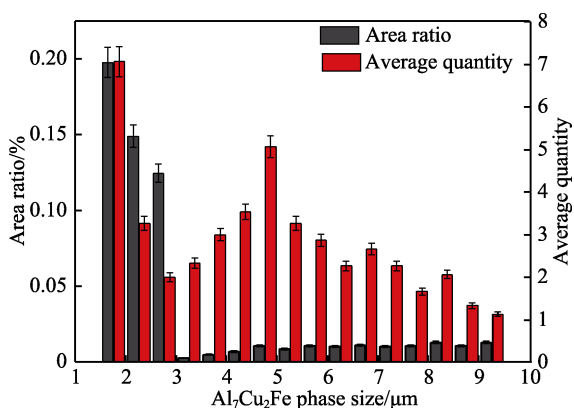


图 1 第二相分布和形态的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the distribution and morphology of the second phase at 100×(a) and 1 000×(b) magnification

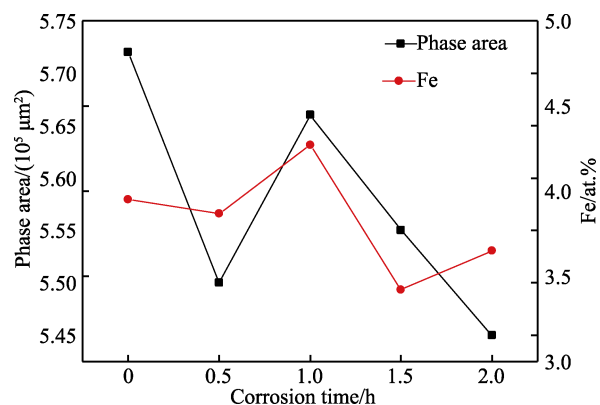
图 2 不同尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的 Fe 含量
Fig.2 Fe content of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phases of different sizes图 3 不同尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的平均面积占比及数量
Fig.3 The average area ratio and quantity of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phases of different sizes

2.2 原位腐蚀

图 4 为 7050 铝合金试样表面 $1\,130\,\mu\text{m} \times 750\,\mu\text{m}$ 范围内 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的总面积和 Fe 含量随腐蚀时间的变化, 其中部分尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相随着腐蚀时间的增加, 其 EDS 结果和 SEM 形态的变化如图 5 所示。发现试样在 $150\,\text{g/L}$ NaCl 溶液中腐蚀至 $2\,\text{h}$ 的过程中, 表面 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的 Cu/Fe 比基本保持不变。由于 Fe 元素的电位更负, 在合金腐蚀过程中起到的作用更大, 因此主要考虑腐蚀过程中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相中 Fe

含量的变化。对 EDS 结果进行分析, 得到被标记的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相中 Fe 含量随着腐蚀时间的变化曲线如图 6 所示。尺寸不等的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 其初始 Fe 含量不相同, 腐蚀速率不相同, 在腐蚀过程中发生的形貌变化也不一致。其中 Fe 含量变化程度最大的是尺寸约 $1.7\,\mu\text{m}$ 的相, 在腐蚀 $1.5\,\text{h}$ 后, 其变化率达到了 58.62% ; 其次是尺寸约 $2.4\,\mu\text{m}$ 的相, 在腐蚀 $1\,\text{h}$ 后, 其变化率为 52.13% ; 而其余 Fe 含量的变化率大都在 10% 以下。

用 Image-J 软件对 SEM 图中经过 0.5 、 1 、 1.5 、 $2\,\text{h}$ 腐蚀后的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相进行尺寸测量。表 1 为不同尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相随着腐蚀时间的增加其面积的变化。可以发现, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的面积基本上都随着腐蚀时间的增加而减小, 但也存在腐蚀时间增加相尺寸反而增大的现象。这是因为在腐蚀过程中 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相周围的基体优先被腐蚀, 因此当试样表面裸露的只是该相的一小部分时, 会存在 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在腐蚀前期尺寸不减小反而增大的现象。但是, 随着腐蚀时间的增加, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相也会发生腐蚀。而有部分 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的耐腐蚀性能较低, 在经过原位腐蚀的前 $0.5\,\text{h}$ 浸泡腐蚀后尺寸就开始减小。通过分析 EDS 发现, O 元素的存在对 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的腐蚀速度有一定的影响, 含 O 元素的相的腐蚀速度往往要大于不含 O 元素的相。 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相中存在的 O 元素可能是由于在制备

图 4 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的面积和 Fe 含量随腐蚀时间的变化
Fig.4 Changes of area and Fe content of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with corrosion time

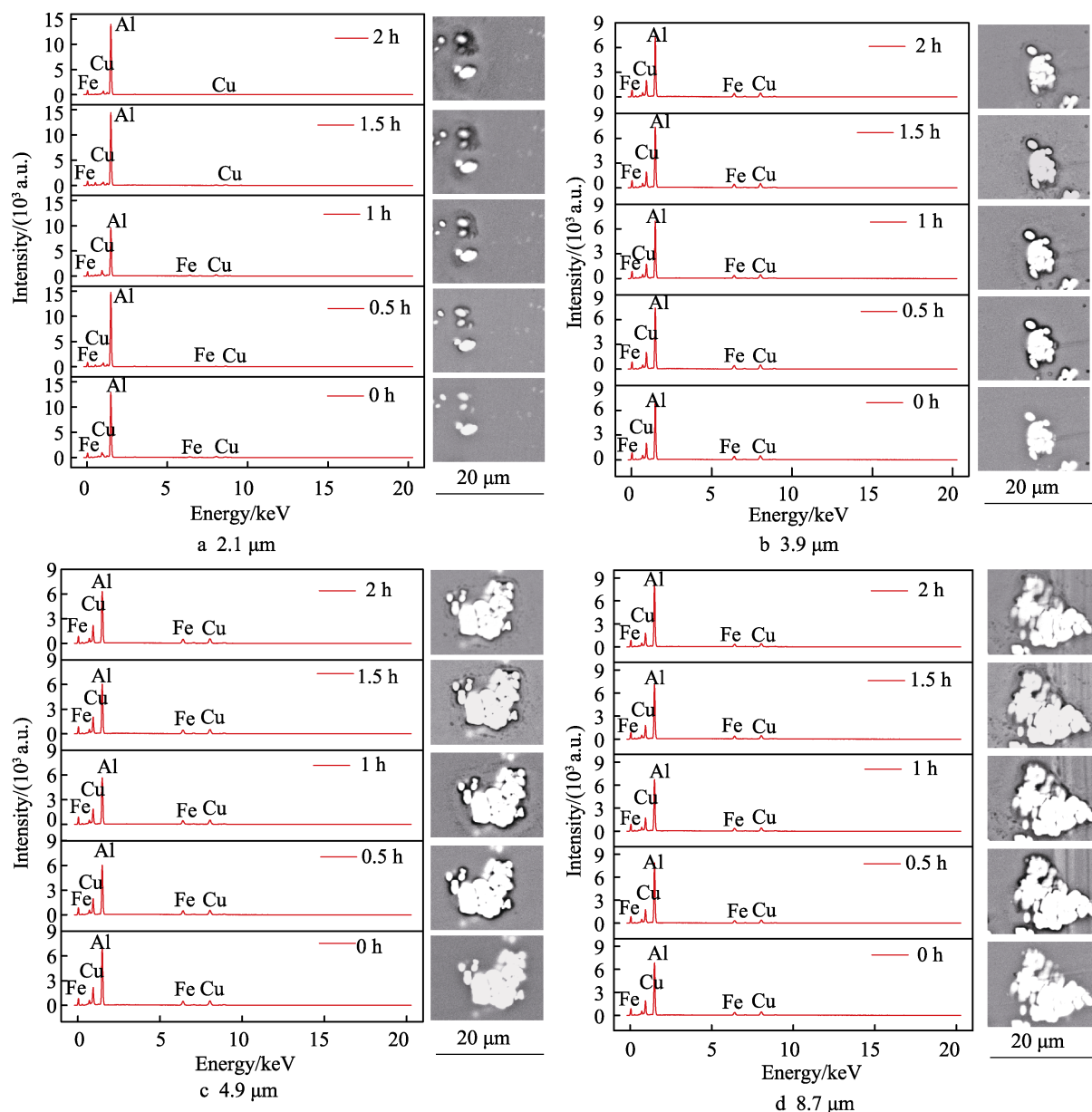


图5 不同尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相经过不同时间腐蚀后的 SEM 和 EDS 结果
Fig.5 SEM and EDS results of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phases with sizes of 2.1 μm (a), 3.9 μm (b), 4.9 μm (c), and 8.7 μm (d) after different time corrosion

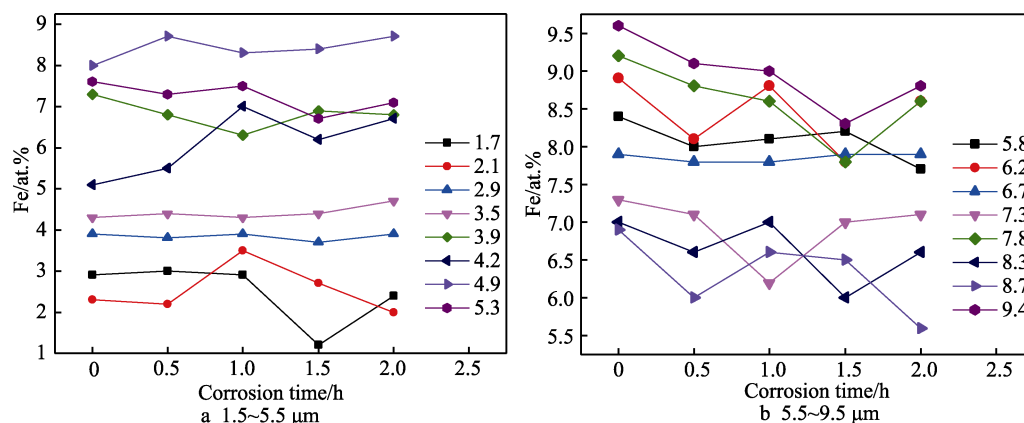


图6 不同尺寸的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的 Fe 含量随腐蚀时间的变化
Fig.6 The change of Fe content in $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase with size in the range of 1.5~5.5 μm (a) and 5.5~9.5 μm (b) with corrosion time

表 1 不同尺寸的 Al₇Cu₂Fe 相腐蚀不同时间后的面积变化
Tab.1 Areas of Al₇Cu₂Fe phases of different sizes after corrosion at different times

Size/ μm	Original area/ μm^2	After corrosion area time/ μm^2			
		0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
1.7	2.27	2.14	2.76	2.50	2.46
2.1	3.46	2.91	2.77	2.66	2.52
2.9	6.61	6.23	6.34	6.54	6.07
3.5	9.62	9.33	9.50	9.50	9.37
3.9	11.95	11.77	11.35	11.12	10.63
4.2	13.85	11.64	10.87	10.68	10.65
4.9	18.86	18.80	17.59	16.95	16.38
5.3	22.06	22.62	21.28	20.64	21.24
5.8	26.42	25.66	25.33	24.48	24.45
6.2	30.19	28.81	28.72	29.28	28.84
6.7	35.26	27.27	26.91	27.06	26.28
7.3	41.85	39.39	37.95	37.26	36.36
7.8	47.78	47.48	44.45	42.38	40.60
8.3	54.11	52.51	43.91	43.61	42.50
8.7	59.45	56.99	56.56	54.46	56.23
9.4	69.40	69.06	66.85	66.74	65.08

试样的过程中破坏了表面氧化膜, 导致其发生氧化, 但数量不多, 本文不予考虑。

2.3 电化学腐蚀行为

对固溶时效后未经腐蚀处理的 7050 铝合金试样以及在 NaCl 溶液中浸泡腐蚀 0.5、1、1.5、2 h 后的 7050 铝合金试样进行电化学阻抗谱测试, 对测试得到的数据使用 Zsimpwin 软件进行拟合得到 Nyquist 图如图 7 所示, 等效电路的阻抗参数如表 2 所示。阻抗谱使用的等效电路图如图 8 所示, 考虑到氧化膜外观不均匀, 用恒相元件 (CPE) 来表征非理想电容行为, 用符号 Q 表示, 即 $R(Q(R(Q)))$ ^[17,29-32]。其中 R_s 是电解液的电阻, Q_c 是氧化膜电容, R_p 是氧化膜电阻, Q_{dl} 是双电层电容, R_b 是电荷转移电阻。

经过不同时间腐蚀处理后, 样品的 R_s 值变化幅度较大, 腐蚀 0.5 h 后, 试样的 R_s 值最高, 达到 29.84 Ω ; 腐蚀 1.5 h 后, 试样的 R_s 值最低, 为 2.20 Ω 。 R_p 和 R_b 对试样的阻抗值起决定性作用, 且相比于 R_p 、 R_b 的值, R_s 值基本上可以忽略不计。溶液电阻 R_s 值虽然较小, 但其影响较大^[33]。因此, 对电化学阻抗谱测试后得到的试验溶液 (3.5%NaCl 溶液) 进行 ICP 检测, 溶液中影响 R_s 值的主要金属元素含量随试样浸泡腐蚀时间的变化如图 9 所示。由图 9 可以发现, 试样经过 0.5 h 的浸泡腐蚀后, 得到的阻抗谱试验溶液中 Al、Zn 元素的含量有所增加, 而 Mg、Cu、Fe 元素的含量都减少。其中, Mg 元素的变化幅度最大, 总体来说溶液中金属元素含量减少。因此, 如表 2 所示, 此时 R_s 值由 13.03 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 29.84 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。试样经过 1 h 的浸泡腐蚀后, 得到的阻抗谱试验溶液中 Al、Cu、Fe 元素的含量有所减少, 而 Mg、Zn 元素的含量增加。增加和减少的幅度都较小, 溶液中总金属元素略微增加。如表 2 所示, 此时 R_s 值由 29.84 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 减少到 15.14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。试样经过 1.5 h 的浸泡腐蚀后, 得到的阻抗谱试验溶液中 Al、Mg 元素含量轻微降低, 而 Zn、Fe 元素含量的增加幅度较大, 此时 Cu 元素已经消失。如表 2 所示, 此时 R_s 值由 15.14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 减少到 2.20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。而试样经过 2 h 的浸泡腐蚀后, 得到的阻抗谱试验溶液中 Al、Mg、Fe 元素含量有较大幅度的降低, 但由于此时 Zn 元素的含量增加近 1 倍, 所以此时 R_s 值并没有大幅度的提高, 只由 2.20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 3.04 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

马云龙等^[34]发现当铝合金中 Al₇Cu₂(Fe, Mn) 相显著减少后, 其自腐蚀电流减小, 单位面积上的线性极化电阻增大, 耐腐蚀性能显著提高。而周泽宇等^[35]则发现, 当铝合金基体中有大量的 Al₇Cu₂Fe 相产生时, 合金对应的电化学极化曲线中自腐蚀电流密度增大, 耐腐蚀性能明显降低。因此假设 R_b 受试样试验表面 Al₇Cu₂Fe 相的影响, 且主要与 Al₇Cu₂Fe 相的面积以及 Fe 含量相关。根据不同尺寸范围内的 Al₇Cu₂Fe

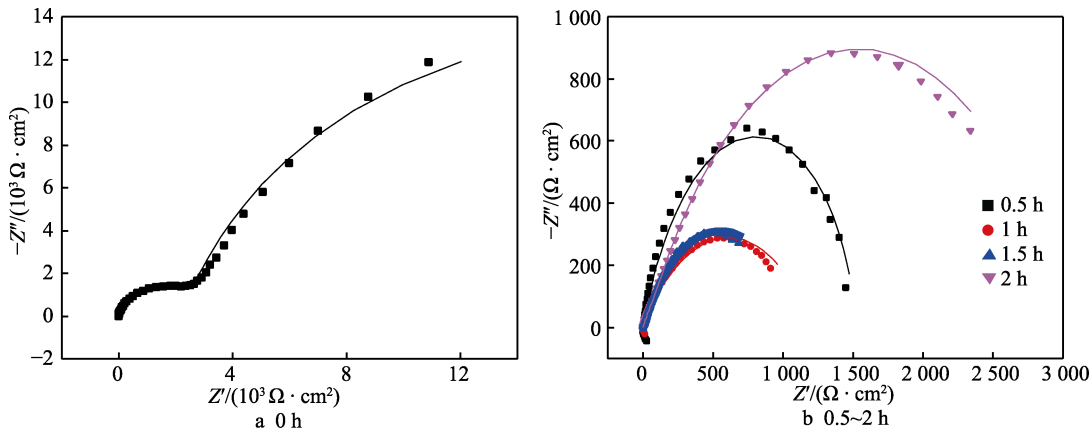


图 7 7050 铝合金的 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist diagram of 7050 aluminum alloy

表2 通过拟合交流阻抗实验结果得到等效电路的阻抗参数
Tab.2 The impedance parameters of the equivalent circuit are obtained by fitting the experimental results of AC impedance

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_p/(10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_p	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_b	$C_b/(10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_b
0	13.03	4.36	0.946 4	2 828	33 850	5.48	0.861 5
0.5	29.84	63.0	1	487.8	1 004	9.88	0.829 8
1.0	15.14	2.46	1	85.49	1 106	4.70	0.569 9
1.5	2.20	18.1	0.790 7	10.6	1 086	1.95	0.649 1
2.0	3.04	2.36	0.694 4	229.3	2 801	2.00	0.679 6

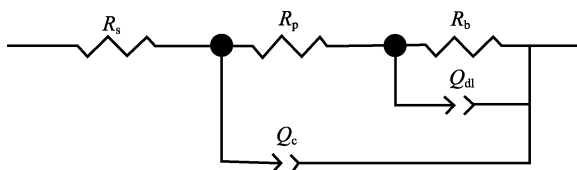


图8 用于拟合所研究合金在 NaCl 溶液中浸泡不同时间的腐蚀行为的等效电路

Fig.8 The equivalent circuit used to fit the corrosion behavior of the studied alloys immersed in NaCl solution for different times

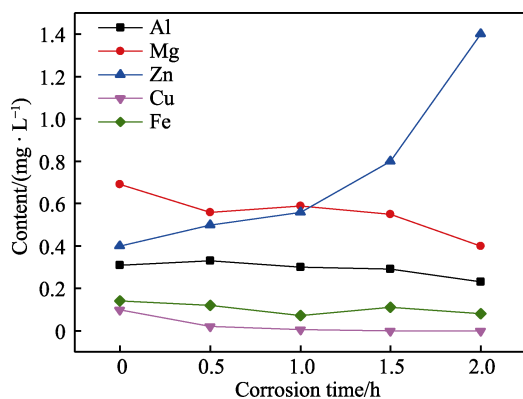
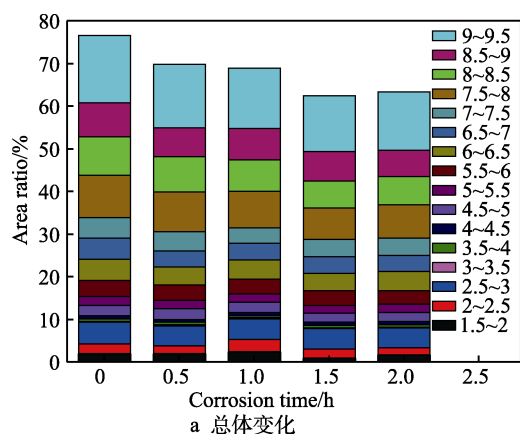
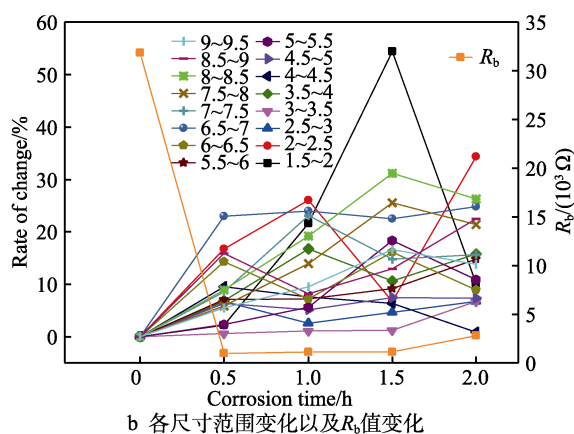


图9 溶液中影响 R_s 值的主要金属元素含量随腐蚀时间的变化

Fig.9 The change of the content of the main metal elements in the solution that affect the R_s value with the corrosion time



a 总体变化



b 各尺寸范围变化以及 R_b 值变化

图10 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相面积占比与其 Fe 含量随着腐蚀时间的变化

Fig.10 The area ratio of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phase and its Fe content change with corrosion time: a) overall change; b) changes in various size ranges and changes in R_b value

相的尺寸变化及其面积占比与对应的 Fe 含量的变化可得到图 10。由图 10a 可发现, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸和 Fe 含量总体变化幅度不大, 呈先减少再增大的变化趋势。但在图 10b 中明显可以看出, 尺寸在 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在腐蚀 1.5 h 后变化程度最大, 达到 54.43%; 其次是尺寸在 $2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 其在经过 2 h 腐蚀后达到最大变化率, 为 34.38%; 其他尺寸范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相在 0~2 h 的腐蚀过程中并未发生较明显的变化。另外, 由图 10b 也可以看出, R_b 值随着腐蚀时间的变化趋势。在腐蚀 0.5 h 后, R_b 值急剧下降, 但此时各尺寸范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的尺寸和 Fe 含量都没有明显变化。这种现象是由于腐蚀前期, 铝基体优先发生腐蚀, 造成试样的腐蚀性能下降。腐蚀 1 h 后, R_b 值有小幅度的增加, 主要是由尺寸在 $1.5 \sim 2$ 、 $2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸和 Fe 含量发生改变引起的。在腐蚀 1.5 h 后, R_b 值又略微下降, 此时 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 尺寸范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸和 Fe 含量发生了较大的变化。而在腐蚀 2 h 后, R_b 值有了较大程度的增加, 此时各尺寸范围内的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相尺寸和 Fe 含量都依旧发生变化。综上所述, T6 态的 7050 铝合金在 150 g/L NaCl 溶液中腐蚀 0.5 h 后其阻抗相对于原始状态急剧下降, 说明此时点蚀已经发生且显著降低了试样的耐蚀性; 而腐蚀 1 h 后试样的阻抗值与腐蚀 0.5、1.5 h 试样的阻抗相差不大, 而在腐蚀 2 h 之后试样阻抗值开

始增加。说明腐蚀 1.5 h 后点蚀对材料耐蚀性的影响基本达到最大值, 腐蚀 1.5 h 后表面点蚀对试样耐蚀性的影响逐渐减弱。7050 铝合金试样腐蚀 2 h 后阻抗最强, 其 R_p 值为 229.3 Ω , R_b 值为 2 801 Ω , 此时合金已不受 Al_7Cu_2Fe 相引起的表面点蚀的影响。因此, 7050 铝合金在 150 g/L NaCl 溶液中表面点蚀主要发生在 0.5~1.5 h。当浸泡时间达到 2 h 后, Al_7Cu_2Fe 相尺寸、Fe 含量都略有减小, 相对于初始条件其总面积减少了 4.72%, Fe 含量减少了 7.59%。

3 结论

1) Al_xCu_yFe 相的点蚀特征主要取决于相的尺寸和成分, 其中 Fe 含量变化程度最大的是平均直径约 1.7 μm 的相在腐蚀 1.5 h 后, 其变化率达到了 58.62%; 其次是平均直径约 2.4 μm 的相在腐蚀 1 h 后, 其变化率为 52.13%; 而尺寸大于 2.5 μm 的相在点蚀过程中其 Fe 含量的变化率大都在 10% 以下。

2) 7050 铝合金在 150 g/L NaCl 溶液中经过 2 h 腐蚀后阻抗最强, 其 R_p 值为 229.3 Ω , R_b 值为 2 801 Ω , 表明此时合金已不受 Al_7Cu_2Fe 相引起的表面点蚀的影响, 在 150 g/L NaCl 溶液中表面点蚀主要发生在 0.5~1.5 h。

3) 对 R_b 值影响较大的为平均直径为 1.5~2.5 μm 的 Al_7Cu_2Fe 相。

4) 影响 7050 合金点蚀性能主要是尺寸范围在 1.5~2.5 μm 的 Al_xCu_yFe 相, 相比 2.5~9.5 μm 尺寸范围内的相, 其变化特征为在腐蚀过程中 Fe 含量和尺寸变化程度更为显著。

参考文献:

- SONG Feng-xuan, ZHANG Xin-ming, LIU Sheng-dan, et al. Exfoliation Corrosion Behavior of 7050-T6 Aluminum Alloy Treated with Various Quench Transfer Time[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2258-2265.
- ROMETSCH P A, ZHANG Yong, KNIGHT S. Heat Treatment of 7xxx Series Aluminium Alloys—Some Recent Developments[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2003-2017.
- HEINZ A, HASZLER A, KEIDEL C, et al. Recent Development in Aluminium Alloys for Aerospace Applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 280(1): 102-107.
- LI Jin-feng, PENG Zhuo-wei, LI Chao-xing, et al. Mechanical Properties, Corrosion Behaviors and Microstructures of 7075 Aluminium Alloy with Various Aging Treatments [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 755-762.
- LIU S D, CHEN B, LI C B, et al. Mechanism of Low Exfoliation Corrosion Resistance Due to Slow Quenching in High Strength Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 203-212.
- KNIGHT S P, POHL K, HOLROYD N J H, et al. Some Effects of Alloy Composition on Stress Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg-Cu Alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 50-62.
- WANG Zhi-xiu, JIANG Hui-hui, LI Hai, et al. Effect of Solution-Treating Temperature on the Intergranular Corrosion of a Peak-Aged Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6497-6511.
- PENG Guo-sheng, CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, et al. Evolution of the Second Phase Particles during the Heating-up Process of Solution Treatment of Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 641: 237-241.
- MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K. On the Nature of $T(Al_2Mg_3Zn_3)$ and $S(Al_2CuMg)$ Phases Present in As-Cast and Annealed 7055 Aluminum Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 391(1-2): 367-376.
- PRIYA P, JOHNSON D R, KRANE M J M. Precipitation during Cooling of 7XXX Aluminum Alloys[J]. Computational Materials Science, 2017, 139: 273-284.
- YASAKAU K A, ZHELUDKEVICH M L, FERREIRA M G S. Role of Intermetallics in Corrosion of Aluminum Alloys. Smart Corrosion Protection[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018: 425-462.
- 王祥. 7050 铝合金热处理工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- WANG Xiang. Research on Heat Treatment of 7050 Aluminum Alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- 姜玉强. 航空用 7075 铝合金蠕变时效工艺及其抗腐蚀行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- JIANG Yu-qiang. A Study on the Creep-Aging Processing and Corrosion Resistance of 7075 Aluminum Alloy[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- 林洪, 刘利. 双级时效对 7XXX 系铝合金力学性能及晶间腐蚀性能的影响[J]. 锻压技术, 2015, 40(10): 122-125.
- LIN Hong, LIU Li. Influence of Two-Step Aging on Mechanical Properties and Intergranular Corrosion Performance of 7XXX Aluminum Alloy[J]. Forging & Stamping Technology, 2015, 40(10): 122-125.
- 李亚, 邓运来, 张劲, 等. 7050 铝合金第二相溶解行为[J]. 材料工程, 2020, 48(4): 116-122.
- LI Ya, DENG Yun-lai, ZHANG Jin, et al. Dissolution Behavior of Second Phases in 7050 Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(4): 116-122.
- 侯玉柱. 高强 7A99 铝合金固溶时效热处理工艺研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- HOU Yu-zhu. Research on Influence of Solution and Aging Heat Treatment on 7A99 Aluminum Alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- ZHOU Kun, WANG Bin, ZHAO Yu, et al. Corrosion and

- Electrochemical Behaviors of 7A09 Al-Zn-Mg-Cu Alloy in Chloride Aqueous Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2509-2515.
- [18] CHEN Hui, ZHANG Xiao-ye, LI Ya. Effect of the Secondary Phase on the Corrosion of Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. International Journal of Metallurgy and Metal Physics, 2020, 5(3): 58.
- [19] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Aluminum[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1743-1767.
- [20] SUN Yuan-wei, PAN Qing-lin, SUN Yu-qiao, et al. Localized Corrosion Behavior Associated with $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ Intermetallic in Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 329-340.
- [21] PUIGGALI M, ZIELINSKI A, OLIVE J M, et al. Effect of Microstructure on Stress Corrosion Cracking of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Corrosion Science, 1998, 40(4-5): 805-819.
- [22] SOLTIS J. Passivity Breakdown, Pit Initiation and Propagation of Pits in Metallic Materials - Review[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 5-22.
- [23] DEY S, GUNJAN M K, CHATTORAJ I. Effect of Temper on the Distribution of Pits in AA7075 Alloys[J]. Corrosion Science, 2008, 50(10): 2895-2901.
- [24] BIRBILIS N, CAVANAUGH M K, BUCHHEIT R G. Electrochemical Behavior and Localized Corrosion Associated with $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ Particles in Aluminum Alloy 7075-T651[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4202-4215.
- [25] FANG H C, LUO F H, CHEN K H. Effect of Intermetallic Phases and Recrystallization on the Corrosion and Fracture Behavior of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Yb-Cr Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 684: 480-490.
- [26] CHEMIN A, MARQUES D, BISANHA L, et al. Influence of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ Intermetallic Particles on the Localized Corrosion of High Strength Aluminum Alloys[J]. Materials & Design, 2014, 53: 118-123.
- [27] 赵凤, 鲁法云, 郭富安. 两种 7050 铝合金厚板的组织与性能[J]. 航空材料学报, 2015, 35(2): 64-71.
ZHAO Feng, LU Fa-yun, GUO Fu-an. Comparative Analysis of Microstructures and Properties of Two Kinds of Thick Plates of 7050-T7451 Aluminum Alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(2): 64-71.
- [28] 李妮. 铝合金中化合物微电偶效应的第一性原理计算与腐蚀行为预测研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
LI Ni. Study on First-Principles Calculation of Micro-Galvanic Effect of Compounds and Prediction of Corrosion Behavior of Aluminum Alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [29] LI Bo, PAN Qing-lin, CHEN Cong-ping, et al. Effect of Aging Time on Precipitation Behavior, Mechanical and Corrosion Properties of a Novel Al-Zn-Mg-Sc-Zr Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(9): 2263-2275.
- [30] SHI Yun-jia, PAN Qing-lin, LI Meng-jia, et al. Effect of Sc and Zr Additions on Corrosion Behaviour of Al-Zn-Mg-Cu Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 42-50.
- [31] ZONG Y, CAO G, HUA T, et al. Effects of Electrolyte System on the Microstructure and Properties of MAO Ceramics Coatings on 7050 High Strength Aluminum Alloy[J]. Anti - Corrosion Methods and Materials, 2019, 66(6): 812-818.
- [32] HUA T S, SONG R G, ZONG Y, et al. Effect of Solution pH on Stress Corrosion and Electrochemical Behaviour of Aluminum Alloy with Micro-Arc Oxidation Coating[J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 96441.
- [33] 曹楚南, 林海潮, 杜天保. 溶液电阻对稳态极化曲线测量的影响及一种消除此影响的数据处理方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 279-284.
CAO Chu-nan, LIN Hai-chao, DU Tian-bao. Influence of Solution Resistance on Tafel Plot and a Method to Eliminate it[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(4): 279-284.
- [34] 马云龙, 高艺航, 陈送义, 等. Fe 含量对 2219 铝合金锻件焊接组织与性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(4): 77-81.
MA Yun-long, GAO Yi-hang, CHEN Song-yi, et al. Effect of Fe Content on Welding Microstructure and Properties of 2219 Aluminum Alloy[J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(4): 77-81.
- [35] 周泽宇, 陈康华, 许杰, 等. 微量 Si 和 Fe 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Ti 合金组织与性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(12): 3177-3186.
ZHOU Ze-yu, CHEN Kang-hua, XU Jie, et al. Effects of Minor Si and Fe Additions on Microstructure and Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Ti-Cr-Ti Aluminum Alloy[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(12): 3177-3186.

责任编辑: 万长清