doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.05.005

7A52 铝合金表面纳米晶层的电化学腐蚀性能 *

马世宁,王 翔,王晓明

(装甲兵工程学院装备再制造工程系,北京100072)

摘 要:采用高速微粒轰击技术对 7A52 铝合金进行表面纳米化处理,利用 OM、XRD 和 TEM 研究了表面纳米晶层的 微观结构特征,利用 CHI660A 型电化学工作站测试了样品表面纳米化处理前后电化学腐蚀性能,利用 SEM 和 EDS 分 析了表面纳米样品电化学腐蚀机制。结果表明:纳米晶最表层晶粒尺寸约为 8~20 nm,平均晶粒尺寸约为 16 nm,表面 纳米晶层的厚度为 20 μm 左右;表面纳米晶层自腐蚀电流密度 i_{corr}由-4.07E-7 A・cm⁻²变为-9.476E-7 A・cm⁻²,明显 降低且晶层无龟裂,表现出优异的耐腐蚀性能。表面纳米晶层耐腐蚀性能明显提高的主要原因是表面纳米化增加了样 品表面活性,生成了质量优异的钝化膜。

关键词: 7A52 铝合金; 表面纳米化; 电化学腐蚀

中图分类号: TG174.36 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)05-0022-04

Eelectrochemical Corrosion of the Nancrystalline Layer on the Surface of 7A52 Aluminum Alloy

MA Shi-ning, WANG Xiang, WANG Xiao-ming

(Department of Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: 7A52 aluminum alloy was nanocrystallized with supersonic fine particles bombarding(SFPB). The microstructure of nanocrystalline layer was studied by OM, XRD and TEM, the electrochemical corrosion property of the sample before and after surface nanocrystallization was examined by CHI660A tester and electrochemical corrosion mechanism of nanocrystalline sample was analyzed by SEM and EDS. The results show that the average grain size is about $8 \sim 20$ nm in the top surface layer with 16 nm in average, and the thickness of deformation surface layer is about 20 μ m. The corrosion current density of nanocrystalline layer decreases from -4. 07E-7 A \cdot cm⁻² to -9. 476E-7 A \cdot cm⁻², and there are no crack and pitting corrosion on the surface which show good corrosion performace. The corrosion resistance of nanocrystalline layer is obviously enhanced due to the high activity of the surface and the formation of oxide film of high quality on the surface after surface nanocrystallization.

Key words: 7A52 aluminum alloy; surface nanocrystallization; electrochemical corrosion

0 引 言

7A52 铝合金属于 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 具有密度低、比强度高、韧性高以及优良的加工 性能和焊接性能,因此在兵器工业中获得广泛应 用,如轻型战车、山地高炮等^[1-2]。然而在实际应 用中铝合金耐摩擦磨损及耐腐蚀性能较差,因此 常采用不同的表面技术处理。

高速微粒轰击表面纳米化是一种利用高速 气流作为载体,携带硬质固体颗粒以极高的动能 轰击金属表面,使金属表面发生强烈的塑性变 形,通过位错滑移或孪生机制将晶粒细化至纳米 量级^[3]的技术。目前该技术已在 38CrSi 钢、

```
收稿日期:2011-07-11;修回日期:2011-08-23
基金项目: * 装备维修科研资助项目(代号略)
作者简介: 马世宁(1941-),男(汉),北京人,教授。
```

oCr18Ni9 不锈钢等^[4-5]多种金属材料上实现了表面纳米化,但关于铝合金表面纳米化的报道很少。文中选用该技术在 7A52 铝合金上制备出一定厚度的表面纳米晶层,对表面纳米晶层的微观结构进行了表征;测定了表面纳米晶层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化行为,对表面纳米晶层的腐蚀机理进行了研究。

1 试验材料和方法

试验材料为经自然时效处理的 7A52 铝合 金,化学成分(质量分数/%)为 0.25 Si、0.3 Fe、 0.05~0.2 Cu、0.2~0.5 Mn、2.0~2.8 Mg、 0.15~0.25 Cr、4.0~4.8 Zn、0.05~0.18 Ti、 0.05~0.15 Zr、余量 Al。

采用高速微粒轰击设备对试样进行表面纳

米化。试样尺寸为 25 mm×20 mm×10 mm;高 速微粒轰击工艺参数为:气体压力 0.7 MPa,气 体温度为室温,不锈钢弹丸颗粒直径为 0.3 mm, 轰击角度 90°,时间 120 s。

采用 OLYMPUS 型光学显微镜观察处理后 试样横截面显微形貌的变化;采用 XRD7000 型 X 射线衍射仪计算样品表面晶粒大小和微观应 变;采用 JEOL-2000FX 型透射电镜观察处理后 试样最表层的晶粒大小,金属薄膜样品经机械研 磨和离子减薄制得。

电化学测试采用三电极体系,参比电极为饱 和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为处 理前后试样;采用 QUANTA200 型扫描电镜及 其配备的能谱仪对极化后试样的腐蚀形貌和元 素构成进行分析。

2 试验结果与分析

2.1 组织结构

图 1 为 7A52 铝合金经高速微粒轰击后横截 面的显微形貌。由图 1 可见,经 SFPB 处理后试 样表面发生了剧烈的塑性变形,塑性变形层的厚 度不均匀,约 90 µm。其中在距表面约 20 µm 区 域内,应变速率较高,塑性变形比较严重,形成了 严重变形层,晶粒已细化基本看不清晶界以及纤 维状组织;在距表面约 20~90 µm 区域内,应变 量减小,塑性变形沿厚度方向逐渐减弱,纤维状 组织沿轧制方向成波浪状,并逐渐过渡到基体。

图 2 为高速微粒轰击前后样品表层的 X 射线 衍射图谱。从图中可以看出,与原始样品相比,高 速微粒轰击后(111)、(200)、(220)、(311)晶面的 Bragg 衍射峰均出现一定程度宽化,Bragg 衍射峰



(a) 明场像

的宽化由晶粒细化、微观应变和仪器宽化引起。 扣除仪器宽化效应,根据 Scherrer-Wilson^[6]方程 可以计算出表层平均晶粒尺寸约为 25.1 nm,平均 微观应变约为 0.124,微观应变的升高表明表层内 存在大量的非平衡晶界,并含有较高的储能^[4]。 XRD 只是对 SFPB 处理后试样的晶粒尺寸作定性 分析,其准确度较低,要想直观地看到晶粒尺寸, 还需通过 TEM 作定量分析。

图 3 为 7A52 铝合金高速微粒轰击后样品最 表面层 TEM 像。由图中明场像和暗场像可见,



图 1 7A52 铝合金 SFPB 后横截面的显微形貌 Fig. 1 Cross-sectional morphology of the 7A52 aluminum alloy after SFPB



图 2 高速微粒轰击前后样品表层的 X 射线衍射谱 Fig. 2 XRD patterns of the sample before and after SFPB



(b) 暗场像和选区电子衍射

图 3 7A52 铝合金高速微粒轰击后样品最表层 TEM 像 Fig. 3 TEM images of top surface layer 7A52 aluminum alloy after SFPB 样品表面晶粒已细化至纳米量级,晶粒形状不规则以及晶粒大小不均等,晶粒尺寸为 8~20 nm, 平均晶粒尺寸约为 16 nm;内部衍射环由相对连 续的衍射斑点组成,外部衍射环由不连续衍射斑 点组成,表明晶粒尺寸较分散,纳米晶的取向是 随机的。TEM 测得的晶粒尺寸小于 XRD 计算 结果,是因为 XRD 测得的是距最表面层约10 μm 深度内的平均晶粒尺寸。

2.2 电化学腐蚀性能

图 4 为 7A52 铝合金高速微粒轰击前后在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。由图可知,在开始 阶段两种样品都进行正常的阳极溶解,之后因腐 蚀电位升高,样品表面均产生自钝化现象。与原 始样品相比,表面纳米化样品的自腐蚀电流密度 i_{corr} 由-4.0E-7A•cm⁻²变为-9.476E-7A•cm⁻²,明 显降低,腐蚀速率变慢;表面纳米化样品的致钝 电流密度 i_{pp} 由-4.07E-2 A•cm⁻²变为-6.542E-2 A•cm⁻²,稍微降低,其较容易进入钝化状态^[8+9] (见表 1)。这表明 7A52 铝合金经表面经纳米化 处理后样品的极化行为得到明显改善。



图 4 7A52 铝合金高速微粒轰击前后在 3.5% NaCl 溶液 中的极化曲线

Fig. 4 The polarization curves of 7A52 aluminum alloy before and after SFPB in 3. 5% NaCl solution

表 1 SFPB 前后 7A52 铝合金的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of 7A52 aluminum alloy before and after SFPB

样品	$E_{ m corr}/{ m V}$	$i_{\rm corr}/({\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$) $E_{\rm pp}/{ m V}i_{ m I}$	$_{\rm op}/({\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
原始样品	-0.884	-4.0E-7	-0.626	-4.07E-2
纳米化样品	-0.951	-9.476E-7	-0.64	-6.542E-2

图 5 为原始样品和表面纳米化样品在 3.5% NaCl 溶液中极化后的腐蚀形貌。从图 5(a)中可

以看出,原始样品表面发生了龟裂以及腐蚀产物 大面积剥落,剥落后的区域有很多小孔状的腐蚀 坑,即点蚀,Cl⁻会通过点蚀坑向基体内部渗透和 扩散,所生成的腐蚀产物与基体构成腐蚀电池, 加剧腐蚀进行,点蚀进一步发展成剥蚀,腐蚀程 度较重^[9];由图 5(b)可见表面纳米化样品仅在高 速冲击形成的丸坑(大块白色区域)边沿发生龟 裂,但并不明显,而其余区域非常致密,无龟裂和 点蚀现象发生,腐蚀程度较轻。



(a) 原始样品



(b) 表面纳米化样品

图 5 原始样品(a)与表面纳米化样品(b)在 3.5%NaCl 溶 液中腐蚀形貌

Fig. 5 Morphologies of the original sample (a) and SFPB sample (b) in 3.5% NaCl solution

图 6 为图 5(a)中原始样品 A 区域和图 5(b) 中表面纳米化样品 B 区域及 C 区域的能谱分析。 从图中可以看出,原始样品 A 区域 O 元素含量 最高,Al 元素次之,Cl 元素含量较高,表明原始 样品表面发生了钝化,但钝化膜质量较差,穿透 力强的 Cl⁻吸附在样品表面,从钝化膜的薄弱部 位渗透到基体和内部,加剧腐蚀进行,生成腐蚀 产物 Al(OH)^[10];表面纳米化样品 B 区域 Al 元 素含量升高,O 元素和 Cl 元素含量降低,表明表 面纳米化样品表面所生成的钝化膜质量较好,阻碍了高活性 Cl⁻渗透和扩散;C 区域 Al 元素含量 进一步升高,O 元素含量大幅降低,Cl 元素含量 为零,表明 Al 元素在表面富集,所生成的质量优 异的氧化膜阻止了 Cl⁻渗透^[11]。由此可以得出, 与原始样品相比,7A52 铝合金表面纳米化在一 定程度上抑制了电化学腐蚀,主要原因是易钝化 的 Al 元素通过高体积分数晶界自内向外扩散, 在表面富集;表面纳米晶层具有较高的化学活性,易氧化,在表面生成了质量优异的钝化膜,如 较厚、均匀、稳定、致密以及覆盖性良好。其中丸 坑和边沿发生轻微腐蚀的主要原因是表面纳米 化过程中丸坑及其附近塑性变形和残余应力较 大,构成局部腐蚀微电池,使其易遭受腐蚀^[12]。



图 6 电化学腐蚀后原始品 A 区(a)和表面纳米化样品 B 区(b)和 C 区(c)的能谱分析

Fig. 6 EDS spectrum of A area in original sample (a) and B and C area in SFPB sample after electrochemical corrosion (b) (c)

3 结 论

(1)7A52 铝合金表面纳米化处理后形成了 一定厚度的纳米晶结构表层,平均晶粒尺寸约为 16 nm,塑性变形沿厚度方向逐渐减弱。

(2) 7A52 铝合金表面纳米化处理后在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度和腐蚀形貌表明其 耐腐蚀性能明显提高。

(3)7A52 铝合金表面纳米化处理后耐腐蚀 性能提高的主要原因是表面具有较高活性,易氧 化,生成了质量优异的钝化膜。

参考文献

- [1] Li Xiao-mei, Starink M J. Analysis of precipitation and dissolution in over aged 7xxx aluminum alloys using DSC [J]. Mater Sci Forum, 2000, 36(2):444-449.
- [2] Heinz A. Haszler A, Moldenhauer S, et al. Recent development in Aluminum alloys for aerospace applications [J]. Materials Science & Engineering A, 2000, A280: 102-107.
- [3] 熊天英,刘志文,李智超.超音速微粒轰击金属表面 纳米化新技术[J].材料导报,2003,17(3):69-71.
- [4] 巴德玛,马世宁,孟凡军. 38CrSi 钢表面纳米结构
 层力学性能的研究 [J]. 材料热处理学报,2007,28
 (5): 120-124.
- [5] 葛利玲,刘忠良,井晓天等.超音速微粒轰击 0Cr18Ni9钢表面纳米化的研究[J].材料热处理技

术,2008,37(16):11-15.

- [6] Klug H P, Alacander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials [M]. New York: Wi-ley,1974.
- [7] 逮瑶,陈芙蓉,解瑞军.7A52铝合金焊接接头高 能喷丸前后的性能分析[J].兵器材料科学与工程, 2010,33(2):8-11.
- [8] 王凤平.腐蚀电化学原理、方法及应用[M].北京: 化学工业出版社,2008:95-100.
- [9] 张舞文,马爱斌,江静华.海洋工程用钢表面喷涂 Zn、Al、和 Zn-55% Al 伪合金涂层的耐蚀性 [J].中 国表面工程,2011,24(3):59-65.
- [10] 尹志民,方家芳,黄继武.时效工艺对 7A52 铝合 金晶间腐蚀和剥蚀行为的影响 [J].中南大学学 报,2007,38(4):617-622.
- [11] 刘晓宁, 王宇. 金属材料表面纳米化对腐蚀性能的 影响[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(5): 17-21.
- [12] 董彩常, 王洪仁, 黄国胜. 冷喷涂铝涂层在海水中 的腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2): 90-93.
- [13] 葛利玲,刘忠良.井晓天. 0Cr18Ni9 不锈钢表面纳 米化对耐蚀性的影响 [J]. 金属热处理, 2009, 34 (1): 72-76.

作者地址:北京市丰台区杜家坎 21 号 装甲兵工程学院 装备再制造工程系 Tel:132 6186 8096 (王翔) E-mail: wangxiang198608@126.com