

高强铝合金应力腐蚀开裂研究进展

赵鹏, 苏艳

(西南工程技术研究所, 重庆 400039)

摘要: 综述了应力腐蚀理论的研究现状, 其中氢致开裂理论和阳极溶解理论可较好解释高强铝合金的应力腐蚀开裂行为。结合应力腐蚀发生的三个必要条件, 讨论了冶金因素、环境因素、应力因素对高强铝合金应力腐蚀敏感性的影响机制与作用结果。同时, 介绍了国内外高强铝合金实验室模拟加速与自然环境应力腐蚀试验方法的研究进展、存在的不足及未来研究重点。

关键词: 高强铝合金; 应力腐蚀开裂; 冶金因素; 环境因素; 应力因素

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.01.025

中图分类号: TJ04; TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)01-0130-09

Research Progress in Stress Corrosion Cracking of High-strength Aluminum Alloy

ZHAO Peng, SU Yan

(Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The current research status of stress corrosion theories were summarized, of which the hydrogen-induced cracking theory and anodic dissolution theory could better explain the stress corrosion cracking behavior of high-strength aluminum. According to the three necessary conditions for occurrence of stress corrosion cracking, the influencing mechanism of the metallurgy factors, environmental factors and stress factors on the susceptibility of stress corrosion cracking of high-strength aluminum alloy and the action results were discussed. Meanwhile, the research progress of laboratory simulation acceleration and natural environmental stress corrosion testing methods, existing problems and future research priorities were introduced.

KEY WORDS: high-strength aluminum alloy; stress corrosion cracking; metallurgy factors; environmental factors; stress factors

高强铝合金由于比强度高、质轻、焊接性能优良等特点, 而被广泛应用于国民经济及国防工业等领域^[1]。然而高强铝合金在服役过程中, 往往受点蚀、剥层腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等腐蚀作用影响, 其中,

应力腐蚀(以下简称SCC)所造成的损伤最为严重, 易引发灾难性事故^[2-5]。SCC是在拉应力和腐蚀介质共同作用下发生的金属结构断裂现象, 这种腐蚀损伤会使金属结构在工作应力远小于许用应力, 外观并无明

收稿日期: 2015-11-18; 修订日期: 2016-01-05

Received: 2015-11-18; Revised: 2016-01-05

作者简介: 赵鹏(1990—), 男, 黑龙江人, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Biography: ZHAO Peng(1990—), Male, from Heilongjiang, Master graduate student, Research focus: metal material corrosion and protection.

通讯作者: 苏艳(1971—), 女, 重庆人, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为装备环境适应性。

Corresponding author: SU Yan(1971—), Female, from Chongqing, Senior engineer, Research focus: environmental adaptability of the equipment.

显预兆的情况下突然断裂,严重威胁服役产品的安全性^[2-5]。因此,抗应力腐蚀性已成为衡量高强铝合金综合性能的一项重要指标。

纯铝的强度和硬度很低,限制了其大范围应用。采用Zn, Mg, Cu, Li等元素合金化制成高强铝合金后,其强度及硬度得以提高,但SCC敏感性也增大^[6]。降低高强铝合金的应力腐蚀敏感性是当前急需解决的问题,为了解决这一问题,国内外专家在影响高强铝合金应力腐蚀的冶金因素、环境因素、应力因素等方面进行了大量研究,取得了一系列成果^[7-9]。目前,国内主要通过连续浸润、周期浸润、连续盐雾腐蚀试验等实验室试验方法研究铝合金的应力腐蚀行为,侧重于研究铝合金热处理制度、合金成分、腐蚀介质和加载应力等因素对合金应力腐蚀敏感性的影响^[10-14],而开展自然环境应力腐蚀试验及应力腐蚀机理的研究较少^[15-21]。国外对应力腐蚀机理研究较系统,虽然应力腐蚀机理尚未统一,但提出的氢致开裂理论与阳极溶解理论已得到普遍认可。国外学者重视自然环境应力腐蚀试验,并将实验室试验结果与自然环境试验结果对比分析,综合评价材料的耐应力腐蚀性。文中在总结环境因素对高强铝合金应力腐蚀影响的同时,分析典型实验室模拟加速与自然环境应力腐蚀试验方法的不足,总结今后工作研究重点。

1 应力腐蚀理论研究现状

为研究高强铝合金的SCC机理,国内外学者进行了大量试验。首先提出的是阳极溶解理论和氢致开裂理论;另一些国外学者在此基础上进行研究,提出了氢压理论、滑移-溶解理论、钝化膜破裂理论和“Mg-H”复合理论^[22-25]等。国内专家对于铝合金的应力腐蚀理论研究较晚,用实验证实了阳极溶解与氢致开裂等理论,并在“Mg-H”复合理论的基础上提出了相变“Mg-H”理论。由于铝合金应力腐蚀过程复杂且影响因素多,关于其作用机理尚未达成一致,但氢致开裂理论和阳极溶解理论得到了较多学者的认同,其他理论多以二者为基础进行研究并发展。

1.1 氢致开裂理论

氢致开裂理论认为,腐蚀过程中优先产生氢,氢在拉应力作用下扩散至裂纹尖端区而引起氢脆,从而加速了裂纹的扩展。为了更详细地描述初始裂纹的发生过程,专家在研究氢致开裂理论的同时,又将其进一步分为氢压理论、晶格弱化理论、氢促进蠕变理论等。

首先提出高强铝合金应力腐蚀的氢致开裂机理是Gruhl等^[23],他们认为样品内部氢气的压力是造成开裂的主要原因,当裂纹尖端内的氢气压一旦达到临界含量,其氢气压力会使金属产生机械破坏,产生微裂纹,引起合金开裂。

晶格弱化理论认为氢在晶界处会降低晶界溶解活化能,从而使晶界更容易被溶解,发生裂纹。研究表明^[24],在拉伸应力作用下,晶界表面的水分子与铝合金反应生成活性原子氢,氢原子沿晶界优先偏聚,导致晶界强度下降,引起氢致开裂。

Puiggali等^[25]认为氢促进合金发生蠕变,促使裂纹扩展。为了研究氢在铝合金应力腐蚀过程中起的作用,他们研究AlZn5Mg合金在NaCl溶液中应力腐蚀开裂机理时,向腐蚀介质加入HCl以提高析氢量。结果表明,氢在腐蚀过程时进入合金中,合金很快发生形变,从而造成金属力学性能降低,加速了裂纹的扩展。

1.2 阳极溶解理论

高强铝合金的腐蚀机理也可用电化学反应解释。主要分如下两个过程:合金在应力和腐蚀介质共同作用下使氧化膜被破坏,形成自腐蚀电池,破损处相对于膜未破损的表面来说是阳极,金属原子溶解成为离子,形成沟形裂纹;当裂纹向深处扩展时,裂纹尖端所受应力最大,使裂纹尖端附近区域发生塑性变形,阻碍膜的再生,加快阳极溶解。这样在应力与电化学反应作用下,裂纹不断扩展。

刘建华等^[26]对新型含钕铝合金的应力腐蚀行为规律进行了分析。通过分析试样的宏观形貌与裂纹微观形貌,得出裂纹尖端基体主要发生阳极溶解反应这一结论,他还发现裂纹尖端与腐蚀介质中的溶解氧生成氧化铝,产生楔入力进一步促使裂纹扩展。这与阳极溶解的两个过程一致。

1.3 阳极溶解与氢致开裂结合理论

铝合金的SCC往往同时包括上述两个过程,有些体系以阳极溶解为主,有些体系以氢致开裂为主,但两种过程很难明显区分。

Najjar^[27]等研究发现7050铝合金在3%NaCl溶液中的SCC是由阳极溶解和氢致开裂共同作用的结果,以阳极溶解为主。开始时合金晶界处的粒子存在电位差,发生阳极溶解,钝化膜破裂,形成临界缺陷;随着晶界处阳极溶解加重,还原性氢原子扩散,与裂纹尖端应力和塑性应变共同作用导致SCC。

曾为民^[28]等对硬铝合金LY12的应力腐蚀行为进

行电化学研究时也得到了相同的结论。研究发现,在阳极极化条件下,应力使阳极溶解电流增大,在阴极极化条件下,应力又使析氢过程更容易进行,促使钝化膜溶解。因此,LY12的应力腐蚀开裂由阳极溶解和氢致开裂共同作用所致。

综上所述,普遍接受的应力腐蚀开裂理论是阳极溶解理论和氢致开裂理论,可通过阴极极化预防阳极溶解,但阴极极化会促进氢致开裂。铝合金的SCC往往同时包括这两个过程,有些体系以阳极溶解为主,有些体系以氢致开裂为主。

2 应力腐蚀主要影响因素

金属材料产生应力腐蚀需具备以下三个条件:材料本身(化学成份和组织结构)有应力腐蚀敏感性;特定的腐蚀环境;足够大的应力(也包括装配应力和自身残余应力等)。因此,影响铝合金应力腐蚀的主要因素可分为冶金因素、环境因素、应力因素。三种主要影响因素的作用方式及所得结论见表1。

表1 高强铝合金应力腐蚀主要影响因素

Table 1 The main influencing factors of stress corrosion of high-strength aluminum alloy

主要影响因素	具体因子	作用方式	结论
冶金因素	热处理制度	改变合金组织结构(基体沉淀相、晶界结构)与合金元素含量	选取满足工程应用的热处理制度;降低Fe、Si的含量,严格控制Zn/Mg质量比,适当添加Sc、Ni、Zr等微量元素
	合金化工艺		
环境因素	相对湿度;温度;腐蚀介质;溶氧量;溶液pH值	影响试样表面液膜厚度、主要腐蚀介质的溶解度、裂纹尖端电化学反应速率	液膜厚度为1 μm时腐蚀速率最大;在环境相对湿度一定的情况下,温度越高试样越容易发生应力腐蚀开裂;材料的耐SCC性能随着溶解氧量或溶液酸度的增加而降低
应力因素	载荷类型;加载方向;应变速率(仅适用于慢应变拉伸速率试验)	通过拉应力或压应力及与轧制方向成一定角度的加载方向向加载样品	与压缩状态相比,拉伸状态下材料对应力腐蚀更敏感;与轧制方向成45°角的加载方向应力腐蚀最敏感,与轧制方向成0°角的加载方向应力腐蚀最不敏感;应力腐蚀最敏感的应变速率约为10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁷ s ⁻¹

2.1 冶金因素

冶金因素主要包括热处理制度、合金化工艺等,通过改善材料的时效制度、添加微量元素等方法改变合金内部组织结构(合金成分、显微组织),以提高合金抗应力腐蚀性。

2.1.1 热处理制度

高强铝合金的主要热处理工艺是时效。目前可用于生产的时效制度主要有三类:峰值时效(T6x)、双级时效(T7xx)、短时回归再时效(RRA)。

峰值时效通过最大密度地析出基体沉淀相将合金强度增至最高,但这种情况下合金抗应力腐蚀性最低。双级时效通过改变基体沉淀相形态、晶界结构以降低沿晶腐蚀速度,来提高合金应力腐蚀抗性,但抗拉强度会大幅降低。研究表明,峰值时效处理的7xxx系铝合金抗拉强度可达600 MPa以上,比双级时效的同种合金抗拉强度高了10%~20%。孙志华等^[29]对T6及T74处理的7B04铝合金厚板(35 mm)的耐应力腐蚀性能进行了测定,结果表明,T6状态铝合金的临界应力腐蚀强

度因子(K_{ISCC})为120 MPa,而T74状态铝合金的 K_{ISCC} 为300 MPa,T74状态的 K_{ISCC} 约是T6状态的约2.5倍,且应力腐蚀裂纹扩展速率也明显降低。上述结果说明,铝合金的抗应力腐蚀性能与时效制度密切相关,从峰值时效到双级时效,应力腐蚀敏感性依次降低。

短时回归再时效处理(RRA)于前两种制度不同,它通过峰值时效、回归及再时效得到一种新的显微组织,能同时提高强度和抗应力腐蚀性。RRA处理可使晶界和亚晶界处析出相 η (MgZn₂)粗化,使晶界内过渡相 η' (MgZn₂)保持精细分布,晶界附近粗化的晶相能减少基体内晶界附近氢原子的聚集,降低发生氢致开裂的概率^[30]。郑子樵等^[31]发现RRA处理降低了SCC敏感性,他发现RRA处理后的7xxx系铝合金晶界Cu或Mg孤立相形貌发生改变,位错密度降低。与RRA处理相似,对材料进行高温析出预处理,也可改变晶界的析出相结构,改善材料应力腐蚀性能^[32]。

2.1.2 合金化工艺

合金化是为保证合金的各种物理、化学性能,向合金中加入添加剂调整其成分至规定范围的操作,可

有效提高材料耐应力腐蚀性。7xxx 高强铝合金成分由主要元素(Al, Zn, Mg, Cu)、微量元素(Mn, Cr, Zr, Ni, Ti 等)和杂质元素(Fe, Si)组成。Fe 和 Si 以难溶的 FeAl_3 , Si 存在,是有害杂质,影响合金的耐蚀性,因此应尽量降低 Fe 和 Si 的含量。Zn 和 Mg 主要形成强化相 MgZn_2 ,在固溶范围内提高 Zn, Mg 的含量可提高合金强度,但会降低抗应力腐蚀性。因此在对构件强度要求不高的情况下,可通过控制 Zn/Mg 的质量比改善合金的抗应力腐蚀性。

通过控制或添加微量元素的含量,可在不损失合金强度的前提下有效提高铝合金的抗应力腐蚀性能^[33-34]。向高强铝合金中添加 Zr,可加速合金的 η' (MgZn_2)相或 η (MgZn_2)相沉淀, η' (MgZn_2)相颗粒主要以分开形式排列在晶界处,增强晶界的耐应力腐蚀能力;Sc 能净化微结构,阻碍再结晶,它与 Al 形成金属间化合物 Al_3Sc ,使合金具有亚晶和精细纤维结构,因此提高了合金的抗应力腐蚀性;Ni 通过促进晶格生长提高合金耐应力腐蚀性。

综上所述,通过控制冶金因素提高铝合金耐应力腐蚀性时,应在满足工程应用强度指标的前提下,选取合适的热处理制度,尽量降低 Fe, Si 的含量,严格控制 Zn/Mg 质量比,适当添加 Sc, Ni, Zr 等微量元素。

2.2 环境因素

环境因素是影响合金应力腐蚀敏感性的外在因素,敏感材料在特定环境下才能发生应力腐蚀开裂^[35]。调查研究表明,影响铝合金应力腐蚀行为的环境因素主要有相对湿度、环境温度、腐蚀介质、溶液溶氧量及 pH 值等。

2.2.1 相对湿度

大气环境下的应力腐蚀是一种薄液膜下的电化学腐蚀过程。大气的相对湿度影响铝合金表面液膜的厚度,同时也影响水蒸气能否凝结成膜。

通过分析金属表面液膜厚度与腐蚀速率关系,可以推测出铝合金应力腐蚀速率与液膜厚度关系。研究表明,液膜厚度小于 10 nm 时,腐蚀速率很小;液膜厚度为 1 μm 时腐蚀速率最大,为薄液膜下的腐蚀;液膜厚度继续增大,腐蚀速率降低。因此,液膜厚度约为 1 μm 时铝合金的应力腐蚀速率最快。温度等其他因素也影响液膜厚度,所以相对湿度的高低不能直接推断应力腐蚀速率的大小。

2.2.2 环境温度

温度的影响应该与环境相对湿度结合起来考虑,温度能影响金属表面水膜的形成、水膜中腐蚀性介质

的溶解度以及自腐蚀电池中阴阳极反应速度。在环境相对湿度一定的情况下,温度越高合金越容易发生应力腐蚀开裂。

张娟等^[36]对 2A12 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂行为进行了研究。结果表明,在一定温度范围内,实验温度越高,合金的临界应力场强因子越小、裂纹扩展速率越大。这表明在一定范围内,升高温度会使铝合金的耐应力腐蚀性能下降。

2.2.3 腐蚀介质

大气环境中铝合金的腐蚀介质主要为 Cl^- 、硫化物、氮氧化合物等,其中海洋大气中 Cl^- 对铝合金 SCC 的影响最大,城市工业大气中 SO_2 对铝合金 SCC 的影响最大。

Cl^- 对铝合金的应力腐蚀起加速作用。张晓云等^[37]采用了三种不同类型的试样,研究不同大气环境对高强铝合金应力腐蚀的影响情况。结果表明,铝合金在不同环境中应力腐蚀敏感性不同,在海洋大气环境中较为敏感。这是由于海洋环境中含有氯盐相对较多, Cl^- 会穿过铝合金表面的保护膜进入内部,加速铝合金的腐蚀。

大气中的硫化物(SO_2 , SO_3 等)也是引起铝合金发生腐蚀的主要污染物之一,这些污染物随降雨出现形成酸雨,加强对铝合金的腐蚀。已有试验证明了 SO_2 对铝合金腐蚀的加速作用^[38], SO_2 溶解于金属表面液膜后,使液膜内腐蚀介质酸性增加,合金氧化膜被腐蚀破坏,进一步发生阳极溶解反应,溶解基体。

氯离子可与硫化物协同作用对铝合金腐蚀产生影响。M A Arshadi 等^[39]发现,在大气暴露环境下, SO_2 与 Cl^- 对铝合金的共同作用比二者单独作用的腐蚀情况严重得多。S I Pyun 等^[40]也发现,含 Cl^- 的溶液引入 SO_4^{2-} 时,铝合金的腐蚀加重。

上述研究表明, Cl^- 通过穿透作用进入铝合金表面保护膜内影响铝合金应力腐蚀, SO_2 通过增加铝合金表面液膜的酸性破坏氧化膜腐蚀铝基体,且 SO_2 或 SO_4^{2-} 与 Cl^- 协同作用会加重腐蚀情况。

2.2.4 溶解氧及溶液 pH 值

溶解氧与溶液 pH 值往往综合考虑,材料的耐 SCC 性能随着溶解氧量或溶液酸度的增加而降低。

研究表明^[41], $\text{pH} > 10$ 时,在溶有氧的 3.5%NaCl 溶液中试样极少发生 SCC; $4 < \text{pH} < 10$ 时,试样产生点蚀,生成裂纹,SCC 敏感性增加; $\text{pH} < 4$ 时,钝化膜破坏,裂纹扩展;而除去氧的不同酸度的溶液中,试样几乎都不发生应力腐蚀,溶解氧对铝合金的应力腐蚀起至关重要的作用。为了研究铝合金发生应力腐蚀时

溶液pH值的变化情况,杨青等^[42]测试了DCB试样应力腐蚀溶液pH随腐蚀时间的变化曲线。结果发现,主体溶液呈碱性,裂纹尖端溶液呈酸性;主体溶液pH变化可分为3个阶段,即初期pH缓慢增加,随后pH急剧增大,到腐蚀中后期,pH值增加趋于稳定,而裂纹尖端溶液酸化严重。

2.3 应力因素

2.3.1 载荷类型

通常认为铝合金只有受足够大的拉伸应力时才会发生SCC,受压缩应力不发生SCC。李晨等^[43]在研究初始应力对铝合金应力腐蚀的影响时发现,ZL101铝合金在足够大的拉伸或压缩应力下均能发生SCC;但与压缩应力相比,拉伸应力状态下的材料裂纹速率更快,起裂时间更短。因此,压缩状态下材料也能发生SCC,只是拉伸状态下材料对应力腐蚀更敏感。

2.3.2 加载方向

研究材料的应力腐蚀敏感性时,对应力加载方向选择尤为重要,加载方向的选择会影响铝合金SCC敏感性的评价结果。在开展应力腐蚀试验时,选择恰当的加载方向还可缩短试验周期,节省试验时间。张娟等^[36]采用SSRT试验对2A12铝合金在3.5%NaCl溶液中的应力腐蚀开裂行为研究时发现,与轧制方向成45°角的加载方向合金应力腐蚀最敏感,其次是90°

角的加载方向,而与轧制方向成0°角的加载方向合金应力腐蚀最不敏感。

2.3.3 应变速率

采用慢应变速率拉伸试验(SSRT)研究材料的应力腐蚀敏感性时,应变速率是很重要的参量,控制应变速率在一定范围内才能发生应力腐蚀,大多数材料应力腐蚀最敏感的应变速率约为 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。为了确定7075铝合金应力腐蚀敏感的应变速率范围,R.Braun等^[44]在人工海水中对其进行了慢应变速率拉伸试验,结果表明,在应变速率略小于 10^{-6} s^{-1} 时,该合金最敏感,其他应变速率范围该合金应力腐蚀不敏感。

3 应力腐蚀试验研究方法

根据试验环境的不同,应力腐蚀试验研究方法可分为实验室试验和自然环境试验。两种方法各有不同的优缺点,对同种材料应用不同方法测定的应力腐蚀开裂性能时,结果不一定一致,这种不一致性与材料在不同条件下的开裂机理及环境因素有关^[45]。因此,国内外学者对比分析自然环境试验与实验室模拟试验结果,评价高强铝合金实验室与自然环境应力腐蚀行为相关性,以改进实验室模拟加速试验方法。应力腐蚀试验研究方法分类及优、缺点见表2。

表2 高强铝合金应力腐蚀试验研究方法

Table 2 Research methods of stress corrosion experiment on high-strength aluminum alloy

应力腐蚀试验研究方法	主要技术	优点	缺点
实验室应力腐蚀试验	多采用恒应变试样与慢应变速率拉伸试样,在3.5%NaCl中性溶液中,开展连续浸润试验、周期浸润试验、连续盐雾试验	试验条件及环境因素可严格控制;便于研究单一因素或多种组合因素的作用;试验周期短;结果重现性好	电解质溶液中的腐蚀机制不同于自然环境的大气腐蚀过程中金属表面薄液膜下的腐蚀机制,故实验室试验结果不能很好反映试样在自然环境中的实际使用情况,试验结果难以直接引用
自然环境应力腐蚀试验	多采用DCB试样,借助自然环境试验暴露架,在典型自然环境下开展户外暴露试验	试验的操作简单;环境条件与实际使用条件相近;试验结果真实可靠	自然环境试验周期长;各种环境因素的作用很难区分;试验结果重现性差

3.1 实验室试验

实验室试验的试验条件及环境因素可严格控制和调节,能研究单一因素或多种组合因素的作用,且结果重现性好,试验周期短。国内外已通过大量实验室试验研究温度、pH值、腐蚀介质等单一因素及多种组合因素对高强铝合金应力腐蚀性能的影响。

为了研究高强铝合金应力腐蚀裂纹特征,王荣

等^[46]采用断裂力学双悬臂(DCB)试样,针对7020铝合金开展了实验室应力腐蚀试验,研究表明,7020铝合金SCC裂纹沿晶扩展,裂纹平直,有台阶式不连续扩散和群集现象。不连续扩散的原因可能为裂纹未及时在样品表面形核,材料的高韧性导致了裂纹群集。实验室试验也常采用SSRT试样与恒载荷试样研究高强铝合金的应力腐蚀行为。Hyunjung等^[47]对SSRT试样施加不同的应变速率和不同电位,恒载荷试样选择不同的暴

露时间和取向,研究了试验变量对2024铝合金SCC敏感性的影响,并确定断面收缩率为评价铝合金SSRT试样和恒载荷试样SCC敏感性最合适的指标。

对于高强铝合金实验室应力腐蚀试验方法,我国基本遵照美国材料试验协会标准、国家标准及相关行业标准执行,通常在3.5%的NaCl中性溶液中开展连续浸润试验或周期浸润试验。这种在电解质溶液中的腐蚀机制不同于自然环境的大气腐蚀过程中金属表面薄液膜下的腐蚀机制,所以实验室试验结果不能很好反映试样在自然环境中的实际使用情况,试验结果难以直接引用。对此国内外学者开展了一系列自然环境下的应力腐蚀试验。

3.2 自然环境试验

自然环境试验的操作简单,环境条件与实际使用条件相近,试验结果真实可靠。我国已在海洋、大气等环境下开展了部分应力腐蚀试验。在深海环境下对不同7xxx系铝合金应力腐蚀行为的研究发现,在试样加载应力达到屈服强度50%与75%的条件下,在760 m深海处腐蚀402天后7xxx系铝合金中7178, 7079, 7075具有应力腐蚀开裂的现象,表现出一定应力腐蚀敏感性^[48]。Tsai等^[49]在大气环境下研究了增强超塑性7475铝合金板材应力腐蚀耐蚀性的办法,通过自然环境试验研究发现,RRA处理可以获得更大尺寸的晶内析出相和晶界析出相,从而可以在不牺牲材料强度的情况下提高7475铝合金材料耐蚀性。M.R. Baoyoumi^[50]采用预制裂纹的楔型张开(WOL)试样,研究了2024和7075铝合金在海水中的SCC敏感性,确定了两种铝合金KISCC与KIC的关系,通过扫描电镜分析,得出了试样断口形貌主要取决于裂纹尖端初始应力的这一结论。

自然环境试验存在周期长,各种环境因素的作用很难区分,试验结果重现性差等缺点。因此国内外学者进行了实验室环境与自然环境应力腐蚀行为对比研究,综合评价材料的抗应力腐蚀能力。

为了获取与材料服役环境更为接近的应力腐蚀数据,国外学者先后开展了循环盐雾试验、周期浸润试验等实验室加速试验,以及与材料实际服役情况一致的自然环境暴露试验,并将实验室试验结果与自然环境试验结果进行比较,综合评价同种材料在不同环境下的抗应力腐蚀能力,为建立高效准确的性能评定方法奠定了坚实基础。如Mala等^[51]通过对5083铝合金开展实验室周期浸润试验和海洋大气环境试验,对比研究两种环境下5083铝合金应力腐蚀行为,综合分

析了不同成分5083铝合金的耐蚀性。

国内学者也认识到单纯依赖实验室加速试验很难真实再现铝合金实际服役的应力腐蚀行为,逐渐开始了实验室环境与自然环境应力腐蚀试验相关性研究。张晓云等^[52]采用DCB试样在4种不同的实验室模拟腐蚀环境中测试铝合金应力腐蚀敏感性,并与海南万宁试验站和青岛团岛试验站两种海洋大气环境下的试验结果进行比较,分析4种实验室模拟环境试验对实际使用环境的模拟加速性。得出了周期浸润试验和连续盐雾试验可较好地模拟温带海洋气候,循环盐雾试验可较好地模拟热带海洋性气候,连续浸润试验不能反映海洋性大气下腐蚀实际情况的结论。虽然该试验在实验室环境与自然环境应力腐蚀行为对比研究方面取得一些进步,但试验所采用的均为3.5%和5%NaCl中性溶液,溶液酸碱性和离子种类与万宁、青岛试验站不一致,因此,该试验并没有准确模拟两种自然环境下铝合金的应力腐蚀行为,仍需改进实验室应力腐蚀试验方法。

4 结语

高强铝合金的抗应力腐蚀性已得到很大提高,新型高强铝合金的研制及热处理工艺的优化提供了很大帮助,但对SCC理论研究不足,SCC机理尚未统一,今后仍需大量开展电化学试验,加强高强铝合金的SCC更深层次的机理研究。如在电化学充氢条件下开展SSRT试验,借助透射电镜、能谱仪等设备分析试验前后晶界、晶内析出相及H的变化,解释试样应力腐蚀敏感性变化的原因。

高强铝合金应力腐蚀试验主要是在实验室3.5%NaCl的中性溶液中以连续浸润、周期浸润及连续盐雾方式开展的,这种方法虽然能在较短时间获得大量试验结果,但试验环境与材料实际使用状况有很大差别,所以试验结果不能作为被试材料在使用环境中的抗应力腐蚀性能的直接指南。因此,今后应继续开展自然环境应力腐蚀试验,搜集自然环境应力腐蚀试验数据;同时,重点对比研究实验室与自然环境应力腐蚀试验结果,推进实验室模拟加速方法的改进;应力腐蚀相关性的评价标准也有待制定。在实验室模拟加速方法改进方面,提出以下几点建议。

1)分析统计自然环境因素数据,建立完善的自然环境谱,根据自然环境谱确定试验类型与试验参数。

2)从应力腐蚀特征参数、腐蚀产物、微观组织等多方面定量、定性地评价实验室与自然环境应力腐蚀

行为相关性,分析试验模拟性的不足并改进。

参考文献:

- [1] 陈小会,揭小平,闫洪,等. 高强铝合金的研究现状及进展[J]. 材料导报,2009(S1):489—492.
CHEN Xiao-hui, JIE Xiao-ping, YAN Hong, et al. Research Status and Advances of High Strength Aluminum Alloy[J]. Materials Review, 2009(S1):489—492.
- [2] 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. Corrosion Behavior of 7050 High Strength Aluminum Alloy in Four Typical Atmospheric Environments in China[J]. Equipment Environment Engineering, 2015, 12(4):49—53.
- [3] 李志辉,熊柏青,张永安,等. 热处理对 7B04 铝合金厚板组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2007(6):427—430.
LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, et al. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of 7B04 Aluminum Alloy Plate[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007(6):427—430.
- [4] 刘洋. 铝合金应力腐蚀开裂的研究进展[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2006(1):31—35.
LIU Yang. Advances in Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloy[J]. Journal of Beijing Union University (Natural Sciences), 2006(1):31—35.
- [5] 甘卫平,范洪涛,许可勤,等. Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金研究进展[J]. 铝加工, 2003(3):6—12.
GAN Wei-ping, FAN Hong-tao, XU Ke-qin, et al. Advances in High Strength Aluminum Alloy of Al-Zn-Mg-Cu Series[J]. Aluminum Fabrication, 2003(3):6—12.
- [6] 杜爱华,龙晋明,裴和中. 高强铝合金应力腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4):250—256.
DU Ai-hua, LONG Jin-ming, PEI He-zhong. Advances in Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(4):250—256.
- [7] 曹公望,王振尧,刘雨薇,等. 碳钢在三种大气环境中的应力腐蚀[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4):6—10.
CAO Gong-wang, WANG Zhen-yao, LIU Yu-wei, et al. Stress Corrosion of Carbon Steel in Three Different Atmospheric Environments[J]. Equipment Environment Engineering, 2015, 12(4):6—10.
- [8] 高海平,张慧霞,郭为民,等. 阴极极化对高强钢焊接件应力腐蚀敏感性的影响[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1):7—12.
GAO Hai-ping, ZHANG Hui-xia, GUO Wei-min, et al. Effect of Cathodic Polarization on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Weld High Strength Low Alloy Steel in Seawater[J]. Equipment Environment Engineering, 2014, 11(1):7—12.
- [9] WINKLER S L, FLOWER H M. Stress Corrosion Cracking of Cast 7xxx Aluminum Fibre Reinforced Composites[J]. Corrosion Science, 2004, 46:903—915.
- [10] 刘万雷,常新龙,张有宏,等. 铝合金应力腐蚀机理及研究方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013(1):71—73.
LIU Wan-lei, CHANG Xin-long, ZHANG You-hong, et al. Stress Corrosion Mechanism and Research Methods of Aluminum Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013(1):71—73.
- [11] 刘继华,朱国伟. 7075 铝合金应力腐蚀敏感性的 SSRT 和电化学测试研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(1):6—9.
LIU Ji-hua, ZHU Guo-wei. SSRT and Electrochemical Research on Stress Corrosion Sensitivity of 7075 Aluminum Alloy[J]. Corrosion & Protection, 2005, 26(1):6—9.
- [12] VISWANADHAM R K, SUN T S, GREEN J A S. Grain Boundary Segregation in Al-Zn-Mg-Cu Implications to Stress Corrosion Cracking[J]. Metallurgical Transactions, 1980, 11A:151—153.
- [13] 苟国庆,黄楠,陈辉,等. 高速列车 A7N01S-T5 铝合金应力腐蚀行为研究[J]. 材料科学与工艺, 2012(4):134—139.
GOU Guo-qing, HUANG Nan, CHEN Hui, et al. Stress Corrosion Behavior Research on High-speed train A7N01S-T5 Aluminum Alloy[J]. Materials Science and Technology, 2012(4):134—139.
- [14] 陈险峰,彭大暑,张辉,等. 热处理制度对 2519 铝合金板材力学性能和应力腐蚀敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003(4):934—938.
CHEN Xian-feng, PENG Da-shu, ZHANG Hui, et al. Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Stress Corrosion Sensitivity of 2519 Aluminum Alloy Sheet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003(4):934—938.
- [15] 胡建朋,刘智勇,胡山山,等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3):9—14.
HU Jian-peng, LIU Zhi-yong, HU Shan-shan, et al. Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments[J]. Surface Technology, 2015, 44(3):9—14.
- [16] 贾静焕,刘智勇,杜翠薇,李晓刚. 316L 不锈钢在高 pH 碱性硫化物环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3):36—40.
JIA Jing-huan, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Stress Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in High-pH Alkaline Sulphide Solution[J]. Surface Technology, 2015, 44(3):36—40.

- [17] 王峰,王立贤,刘智勇,等. TP110TS 油管钢在酸性气田环境中的应力腐蚀行为研究[J]. 表面技术,2015,44(3):57—62.
WANG Feng, WANG Li-xian, LIU Zhi-yong, et al. Study on Stress Corrosion Behavior of TP110TS Oil Pipeline Steel in the Sour Gas Field Environment[J]. Surface Technology, 2015, 44(3):57—62.
- [18] 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(1):53—56.
WANG Yan-tao, YANG Dian. Analysis on Stress Corrosion Crack Mechanisms of Aluminum Alloy Structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1):53—56.
- [19] 储威. 杂质元素 Si 对 7050 铝合金抗剥落腐蚀和应力腐蚀开裂性能的影响研究[D]. 上海:上海交通大学,2013.
CHU Wei. Research on Effect of Impurity Si on 7050 Aluminum Alloy Exfoliation Corrosion and Stress Corrosion Cracking Resistance[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2013.
- [20] 冷文兵,袁鸽成,路浩东. 5083 铝合金慢应变速率拉伸下的应力腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2009,30(11):794—796.
LENG Wen-bing, YUAN Ge-cheng, LU Hao-dong. Stress Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy at Slow Strain Stretching Rate[J]. Corrosion and Protection, 2009, 30(11):794—796.
- [21] 任广军,赵春英. 铝合金应力腐蚀裂纹内的电化学行为[J]. 沈阳理工大学学报,2002(2):110—113.
REN Guang-jun, ZHAO Chun-ying. Electrochemical Behavior within Aluminum Alloy Crack[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2002(2):110—113.
- [22] 宋仁国,张宝金,曾梅光. 7175 铝合金的应力腐蚀及晶界 Mg 偏析的作用[J]. 金属学报,1997(6):595—601.
SONG Ren-guo, ZHANG Bao-jin, ZENG Mei-guang. The Stress Corrosion and Role of Mg Segregated to Grain Boundary in 7175 Aluminum Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997(6):595—601.
- [23] GRUHL W, METALLKD Z. Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloys[J]. Materials Science & Engineering, 1984, 75(1):819—826.
- [24] SCANMANS G M, HOLMYD N J H, TUCK C D S. The Mechanism of Magnesium Segregation in the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys [J]. Corrosion Science, 1987, 27(4):329—347.
- [25] PUIGGALI M, ZIELINSKI A. Effect of Microstructure on Stress Corrosion Cracking of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. Corrosion Science, 1998, 40(4):805—815.
- [26] 刘建华,郝雪龙,李松梅,等. 新型含钪对 Al-Mg-Cu 合金的抗应力腐蚀开裂特性[J]. 中国有色金属学报,2010,20(3):415—417.
LIU Jian-hua, HAO Xue-long, LI Song-mei, et al. Resistance to Stress Corrosion Cracking of New Al-Mg-Cu Alloy Containing Sc[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3):415—417.
- [27] NAJJAR D, MAGNIN T, WARNER T J. Influence of Critical Surface Defects and Localized Competition between Anodic Dissolution and Hydrogen Effects during Stress Corrosion Cracking of 7050 Aluminum Alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 1997, 238(2):293—302.
- [28] 曾为民,金石. 铝合金应力腐蚀的电化学研究[J]. 材料保护,2001,34(9):8—10.
ZENG Wei-min, JIN Shi. The Electrochemical Behaviors of Aluminum Alloy During Stress Corrosion Cracking[J]. Materials Protection, 2001, 34(9):8—10.
- [29] 孙志华,刘明辉,张晓云,等. 时效制度对 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金应力腐蚀敏感性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(4):232—236.
SUN Zhi-hua, LIU Ming-hui, ZHANG Xiao-yun, et al. Effect of Tempered Conditions on the Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(4):232—236.
- [30] OLIVEIRA A F, BARROS de M C, CARDOSO K R. The Effect of RRA on the Strength and SCC Resistance on 7050 and 7150 Aluminum Alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 379:321—326.
- [31] 郑子樵,李红英,莫志民. 一种 7055 型铝合金的 RRA 处理[J]. 中国有色金属学报,2001(5):771—776.
ZHENG Zi-qiao, LI Hong-ying, MO Zhi-min. Retrogression and Reaging Treatment of a 7055 Type Aluminum Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001(5):771—776.
- [32] 郑强,陈康华,黄兰萍,等. 高温预析出和固溶温度对 7A52 合金应力腐蚀开裂的影响[J]. 金属热处理,2005(7):14—17.
ZHENG Qiang, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping, et al. Effect of High Temperature Pre-precipitation and Solution Temperature on SCC of 7A52 Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2005(7):14—17.
- [33] SENKOV O N, MIRACLE D B. Low Temperature Mechanical Properties of Scandium Modified Al-Zn-Mg-Cu Alloys [J]. Materials Science, 2002, 396:1127—1129.
- [34] WU Y L, FLOES F H. Effects of Microalloying with Sc, Ni and Ce on Behavior of Ingot Aluminum Alloy Process [J]. Light-weight Met Mater, 1997, 9(2):73—81.
- [35] 董希青. 奥氏体不锈钢海洋大气环境下应力腐蚀开裂研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所,2011.
DONG Xi-qing. The Research on Stress Corrosion Cracking Mechanism of Austenitic Stainless Steel Under Marine Envi-

- ronment[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, 2011.
- [36] 张娟. 飞机用硬铝 2A12 应力腐蚀开裂研究[D]. 成都: 西华大学, 2008.
- ZHANG Juan. Study on SCC of the 2A12 Hard Aluminum Alloy Used in Aircraft[D]. Chengdu: Xihua University, 2008.
- [37] 张晓云, 孙志华, 刘明辉, 等. 环境对高强度铝合金应力腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 355—362.
- ZHANG Xiao-yun, SUN Zhi-hua, LIU Ming-hui, et al. Influence of Different Environments on Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(6): 355—362.
- [38] ARSHADI M A, JOHNSON J B, WOOD G C. The Influence of an Obutene-SO₂ Pollutants System on Earlier Stages of the Atmospheric Corrosion of Metals[J]. Corrosion Science, 1983, 23: 763—776.
- [39] GRAEDEL T E. Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Atmosphere[J]. Electrochem Soc, 1989, 136(4): 204—212.
- [40] PYUN S I, MOON S M, AHN S H. Effect of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions on Anodic Dissolution in Alkaline Solution[J]. Corrosion Science, 1999, 41: 653—667.
- [41] TSAI T C, CHUANG T H. Relationship between Electrical Conductivity and Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Al 7050 and Al 7475 Alloys[J]. Corrosion, 1996, 52(6): 414—415.
- [42] 杨青, 朱立群, 李卫平, 等. 不同厚度铝合金试样的应力腐蚀开裂特性研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 582—585.
- YANG Qing, ZHU Li-qun, LI Wei-ping, et al. Stress Corrosion Cracking Characteristics of Aluminum Alloy Specimens with Different Thicknesses[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(4): 582—585.
- [43] 李晨, 孟祥琦, 刘畅, 等. ZL101 铝合金应力腐蚀特性研究[J]. 力学季刊, 2011(3): 338—342.
- LI Chen, MENG Xiang-qi, LIU Chang, et al. Research on Stress Corrosion Cracking of ZL101 Aluminum Alloy[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2011(3): 338—342.
- [44] BRAUN R. Slow Strain Rate Testing of Aluminum Alloys 7050 in Different Tempers Using Various Synthetic Environments[J]. Corrosion, 1997, 53: 467—474.
- [45] 张美华, 张斌, 迟鸽霞, 等. 不锈钢应力腐蚀试验方法的对比[J]. 腐蚀与防护, 1993, 14(3): 119—122.
- ZHANG Mei-hua, ZHANG Bin, CHI Ge-xia, et al. Comparison of Stainless Steel Stress Corrosion Test Methods[J]. Corrosion and Protection, 1993, 14(3): 119—122.
- [46] 王荣, 陈冰川, 李光福. 7020 铝合金应力腐蚀开裂特征[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 689—693.
- WANG Rong, CHEN Bing-chuan, LI Guang-fu. Stress Corrosion Cracking Characteristics of 7020 Aluminum Alloy[J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(9): 689—693.
- [47] HYUNJUNG Lee, YOUNGJOO Kim, YOON Jeong. Effects of Testing Variables on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Al 2024-T351[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 10—19.
- [48] 舒马赫. 海水腐蚀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Manual[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1985.
- [49] TSAI T C, CHUANG T H. Atmospheric Stress Corrosion Cracking of a Superplastic 7475 Aluminum Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27A(9): 2625—2627.
- [50] BAYOUMI M R. The Mechanic and Mechanisms of Fracture in Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1996, 54(6): 879—889.
- [51] SHARMA M M. Pitting and Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Nanostructured Al-Mg Alloys in Natural and Artificial Environments[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, 17(6): 870—878.
- [52] 张晓云, 霍乾明, 孙志华, 等. 高强铝合金在不同环境下的应力腐蚀行为[J]. 科学通报, 2008(23): 2860—2864.
- ZHANG Xiao-yun, HUO Qian-ming, SUN Zhi-hua, et al. Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloys in Different Environments[J]. Chinese Science Bulletin, 2008(23): 2860—2864.