

Al-xMg-3.1Zn 铝合金的应力腐蚀开裂行为及其机制

丁清伟, 张 迪, 刘浩然, 张济山

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 通过慢应变速率拉伸实验和动态电解充氢实验分别研究了 Al-xMg-3.1Zn 铝合金的应力腐蚀开裂行为及其氢脆行为。结合宏观断口和微观断口形貌分析研究了合金发生应力腐蚀开裂的进程。通过对合金应力腐蚀开裂的机制进行分析阐明了合金中 Mg 元素含量对合金应力腐蚀开裂行为的影响。结果表明: 在该合金体系中存在应力腐蚀开裂, 且合金的应力腐蚀敏感性随合金中 Mg 含量的降低而降低, 这与合金的阳极溶解行为与氢脆行为随 Mg 元素含量降低而减弱有着直接的关系。在这当中, 合金中晶界析出相的数量随 Mg 元素含量降低而减少起到了至关重要的作用。

关键词: Al-Mg-Zn 铝合金; 应力腐蚀开裂; 断口分析; 阳极溶解; 氢脆

中图分类号: TG146.21; TG156.93

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1601-06

铝合金以其优异的比强度、成形性以及良好的机械加工性能而被广泛的用于汽车、船舶、飞机等交通运输工具的构件^[1-3], 其中又以高强度的 7000 系铝合金为代表。金属材料的比强度, 即强度与密度的比重, 在金属材料的结构设计中起着至关重要的作用。那么, 要提高金属材料的比强度, 则可以分别通过提高其强度以及降低其密度着手。北京科技大学张济山等人通过降低 Al-Zn-Mg 合金中 Zn 元素的含量并提高合金中 Mg 元素的含量开发了新型时效强化型的 Al-Mg-Zn 合金, 在保证合金具有一定强度水平的情况下, 能降低合金的密度, 从而达到提高合金比强度的目的^[4,5]。此外, 相比于传统 7000 系铝合金, 这种时效强化型的 Al-Mg-Zn 合金是以 T'-Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 相为强化相, 而不是 η' -MgZn₂。而有研究表明^[6]这种 T'相比 η' 有着更有效的析出强化效果, 从而使得以这种析出相为强化相的 Al-Mg-Zn 合金有着更大的开发空间。

与传统的 7000 系铝合金相似, 在这种时效强化型的 Al-Mg-Zn 合金的微观组织中同样能观察到大量的晶界无析出带 (precipitate free zones, PFZ) 以及呈连续或断续分布的晶界析出相 (grain boundary precipitates, GBPs)^[7]。而铝合金的晶间腐蚀正是由 PFZ 以及 GBPs 的阳极溶解所导致的。因此, 在这种时效强化型 Al-Mg-Zn 合金中, 合金在一定的环境下同样也会发生晶间腐蚀 (intergranular corrosion, IGC)。那么相应的, 合金在服役过程中的应力腐蚀开裂 (stress corrosion cracking, SCC) 行为也必须得到重视。

近几十年来, 关于铝合金 SCC 的机制也已经开展了很多的研究^[8-10], 其中被普遍接受的包括阳极溶解机制以及氢致开裂机制 (又称氢脆机制)。关于阳极溶解机制, 合金微观组织中的 PFZ 和 GBPs 的特征则需要被考虑。在之前的研究中^[7], 随着 Al-Mg-Zn 合金中 Mg 元素含量的降低, 合金的抗晶间腐蚀性能得到提升, 那么这也会相应的改善合金的抗应力腐蚀开裂能力。然而, 除了阳极溶解机制会对合金 SCC 行为产生影响之外, 氢脆机制的作用也不可忽略。因此, 系统研究时效强化型 Al-Mg-Zn 合金的 SCC 行为及其机制有着非常重要的意义。本实验通过研究不同 Mg 元素含量的 Al-xMg-3.1Zn 铝合金的 SCC 行为及氢脆行为揭示合金中 Mg 元素含量变化对其 SCC 行为及其机制的影响。此外, 对该时效强化型 Al-Mg-Zn 合金的 SCC 进程进行深入剖析, 为后续对合金抗 SCC 性能的优化提供参考。

1 实 验

本研究的 Al-xMg-3.1Zn 铝合金是在实验室条件下进行的熔炼铸造, 铸锭成形后加工成 90 mm×110 mm×200 mm 的尺寸, 经过 430 °C, 8 h + 480 °C, 24 h 的均匀化处理后进行热轧 (至 6 mm 厚); 热轧后的板材经过 375 °C, 75 min 的中间退火后进行冷轧 (至 5 mm 厚); 然后对冷轧板材在盐浴炉中进行 495 °C, 50 min 的固溶处理, 室温水淬后进行 90 °C, 24 h + 140 °C, 25 h 的 T6 处理。本课题所研究合金的具体化学成分如表 1 所示。

收稿日期: 2019-05-16

基金项目: 国防科技创新特区资助; 现代交通金属材料与加工技术北京实验室资助; 国家自然科学基金 (51571013, 51971019)

作者简介: 丁清伟, 男, 1989 年生, 博士生, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, E-mail: dingqingwei226@163.com

表 1 Al-Mg-Zn 的化学成分

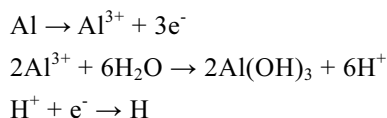
Alloy	Mg	Zn	Mn	Cu	Cr	Ti	Zr
1#	5.58	3.10	0.4	0.15	0.03	0.07	0.15
2#	4.63	3.10	0.4	0.15	0.03	0.07	0.15
3#	3.48	3.15	0.4	0.15	0.03	0.07	0.15

慢应变速率拉伸实验 (slow strain rate tensile test, SSRT) 是普遍用于研究金属材料 SCC 行为的一种实验手段, 它是通过对合金的拉伸试样在一个比较低的应变速率下 (通常小于 10^{-4} s^{-1}) 进行的恒应变速率下的拉伸试验。该试验分别在空气中和一定介质环境下进行, 通过材料在一定介质环境下进行 SSRT 拉伸的塑性损失 (I_{δ}) 来表征材料的 SCC 敏感性 (I_{SSRT})^[11]:

$$I_{\text{SSRT}} = I_{\delta} = \left(1 - \frac{\delta_{\text{sol}}}{\delta_{\text{air}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, δ_{sol} 和 δ_{air} 分别代表材料在介质和空气 SSRT 所测得的延伸率。本实验分别对具有不同 Mg 元素含量的 Al-xMg-3.1Zn 合金进行了 SSRT 以研究其 SCC 行为, SSRT 试样标距尺寸为 $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, 试样分别在空气中以及 25°C 的 3.5% 的 NaCl 水溶液中进行 SSRT, 采用的应变速率为 $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

动态电解充氢实验在 SSRT 的基础上对试样所处的介质进行电解, 使试样处于具有一定 H 浓度的环境中进行 SSRT, 从而表征材料的氢脆敏感性 (I_{H})。电解充氢的反应如下所示^[12]:



在本研究中, Al-Mg-Zn 合金动态电解充氢采用的溶液为 $75\% \text{CH}_3\text{OH} + 22.4\% \text{H}_2\text{O} + 2.6\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 采用的电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[13]。对进行 SSRT 中的试样进行动态电解充氢, 并通过材料的塑性损失来测量其 I_{H} 值:

$$I_{\text{H}} = \left(1 - \frac{\delta_{\text{H}}}{\delta_{\text{air}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中, δ_{H} 为材料在充氢条件下所测的延伸率。

通过光学显微镜对合金 SSRT 的宏观断口进行观察分析; 采用 Phenom XL 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对 SSRT 试样的微观断口进行观察分析。对不同合金进行透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察以分析其析出相的情况。TEM 试样取自板厚的 1/4 处, 试样经过双喷减薄后在 FEI Tecnai F20 上进行微观组织的观察分析。

2 结果与讨论

2.1 Al-xMg-3.1Zn 合金的 SCC 行为

分别对表 1 所示 1#、2#和 3#合金在空气中和 3.5%NaCl 水溶液中进行 SSRT 实验, 测得各合金 SSRT 应力-应变曲线如图 1a~1c 所示。图 1d 所示为各合金根据式 (1) 计算所得 I_{SSRT} 值。从图中所示结果来看, Al-Mg-Zn 合金在 NaCl 水溶液中发生了比较明显的 SCC。此外, 随着合金中 Mg 元素含量的降低, 合金的 SCC 抗力有提高的趋势。

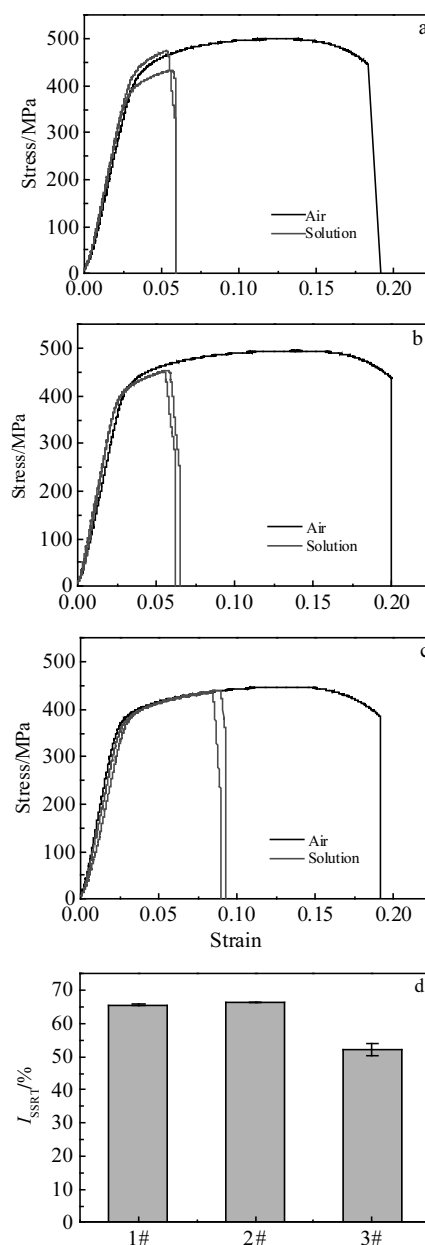


图 1 不同合金 SSRT 应力-应变曲线

Fig.1 Stress-strain curves of 1# (a), 2# (b), and 3# (c) alloy in both air and 3.5% NaCl solution during SSRT; (d) values of I_{SSRT}

要了解 Al-Mg-Zn 合金的 SCC 行为, 需要对其 SSRT 拉伸断口进行观察, 结果如图 2 所示。从图 2a, 2c, 2e 中可以看出, 3 种合金在空气 SSRT 实验后的拉伸断口均以韧性的韧窝断口形貌为主; 而在 NaCl 溶液中进行 SSRT 实验后, 在其拉伸断口中发现了大量脆性的沿晶断口 (图 2b, 2d, 2f)。因此, 可以确定合金的 SCC 开裂的方式主要以脆性的沿晶开裂为主。而分析合金 SCC 的过程, 则需结合其宏观断口及微观断口形貌进行综合分析。

观察 2#合金在 NaCl 水溶液中进行 SSRT 实验的拉伸断口前沿位置, 其断口形状如图 3 所示。在图 3 中可以看到一个典型的“V”型宏观断口形貌, 这种断口形貌在一般的拉伸断口中是比较常见的。所不同的是不同于一般拉伸断口, 图 3 所示的断口仅在下表面 (如图中所示方向) 发现缩颈的存在, 而断口的上表面是很平缓的。这说明该“V”型断口的上部分以脆性断裂为主, 因而不存在颈缩这种塑性断裂的特征。而腐蚀裂纹源则是在上表面的断口尖端处, 腐蚀裂纹沿

着图中所示的方向从试样表面以一定角度向试样内部扩展。而之所以腐蚀裂纹扩展到“V”型断口的底部后不再继续沿既定的方向扩展, 是因为当裂纹扩展到该位置的时候, 试样上加载的力足够大, 以至于试样发生了快速的塑性断裂。从图 1 中所示结果可以看出, 2#合金的抗拉强度约为 470 MPa。而当腐蚀裂纹扩展至图 3 所示“V”型断口底部时, 该试样实际的受力横截面积已经缩短了一半以上, 那么该部分试样在标准抗拉强度下所能承受的拉应力不超过 7000 N。而实际上此时拉伸机所加载的力已经超过 10 000 N, 这大大超过了其此时所能承受的拉应力。那么在这种情况下, 试样必然会发生快速的断裂, 而断口的裂纹扩展方式也必然以韧性断裂为主。

为验证以上推断, 对 2#试样在 NaCl 水溶液中进行 SSRT 实验后拉伸“V”型断口的底部微观形貌进行观察, 如图 4 所示。从图 4 中可以观察到, “V”型断口被其底部的中心裂纹严格的分成了 2 个典型的断裂区域: 脆断区 (图 4c) 和韧断区 (图 4d)。这也进一步验证了之前关于合金 SCC 过程的推断。

2.2 Al-xMg-3.1Zn 合金的氢脆

虽然对于铝合金的 SCC 机制已经有了比较成熟的理论, 但是对于不同的合金, 影响其 SCC 行为的因素也并不完全相同。因此, 对于新型时效强化型 Al-Mg-Zn 合金而言, 研究其 SCC 机制仍然有着很深刻的意义。

从图 1 中所示的结果可以看出, 随着合金中 Mg 元素含量的降低, 合金的 SCC 抗力逐渐提高。而之前的研究^[7]表明, 随着 Al-Mg-Zn 合金中 Mg 元素含量的降低, 合金的 IGC 抗力得到提升。这一变化恰恰与本研究 Mg 元素含量对合金 SCC 性能的影响相一致。而在铝合金中, IGC 是由阳极溶解机制所产生的, 这也说明在 Al-Mg-Zn 合金的 SCC 中, 阳极溶解机制发挥了一定的作用。

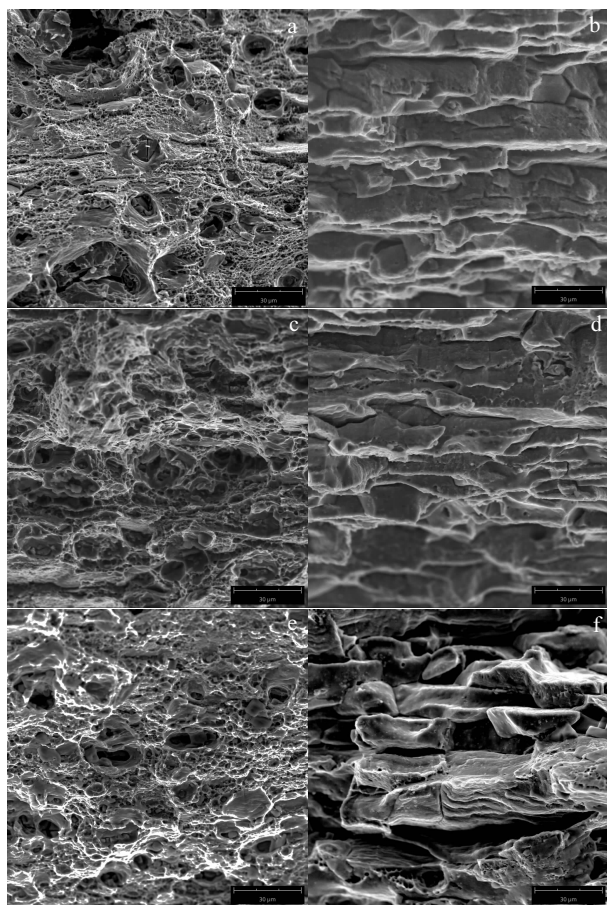


图 2 不同合金 SSRT 拉伸断口

Fig.2 SSRT fractures of 1#~3# alloys in air (a, c, e) and in the 3.5% NaCl solution (b, d, f): (a, b) 1#, (c, d) 2#, and (e, f) 3#

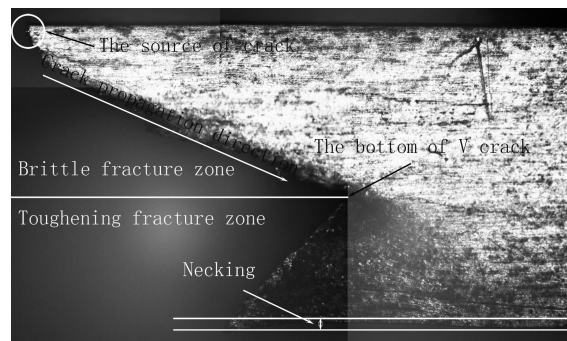


图 3 2#合金在 NaCl 水溶液中的 SSRT 宏观断口

Fig.3 Macro fracture of 2# alloy after SSRT in the 3.5% NaCl solution

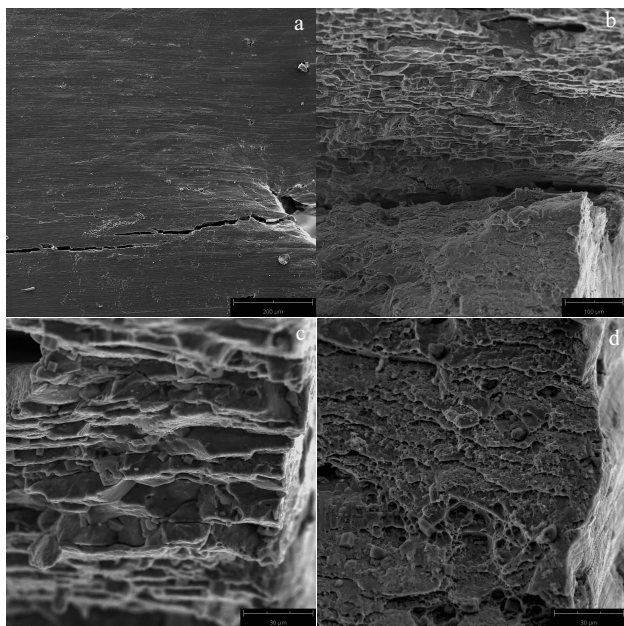


图 4 2#合金“V”型断口底部形貌

Fig.4 Micro fracture of the bottom of the “V” fracture in 2# alloy: (a) “V” fracture in the longitudinal direction, (b) “V” fracture with two different fracture zones, (c) brittle fracture zone, and (d) ductile fracture zone

已经知道,铝合金的 SCC 机制除了阳极溶解机制之外,还包括氢致开裂机制(又称氢脆机制)。为研究 Al-Mg-Zn 合金中的氢脆机制及其随合金中 Mg 元素含量的变化,对 1#~3#合金分别进行氢脆敏感性测试,测得各合金试样在动态充氢时的 SSRT 应力-应变曲线及氢脆敏感性大小如图 5 所示。从图中所示结果可以看出,Al-Mg-Zn 合金具有比较明显的氢脆敏感性,也就是说氢脆机制在合金的 SCC 中也起到了很大的作用。此外,合金的氢脆敏感性随着合金中 Mg 元素含量的降低而降低。

为研究各合金的氢致开裂机制,分别对 3 种氢脆敏感性实验后的拉伸断口进行了观察分析,其结果如图 6 所示。从图中所示结果可以看出,合金的氢脆断口中包括有晶内开裂与晶间开裂,且 3 种合金具有相似的断口形貌。这说明在这 3 种合金进行充氢及 SSRT 时,氢原子会扩散至合金的晶内与晶界处,并使合金分别在晶内和晶界处都发生了脆性开裂,使合金的塑性降低。

氢脆是由于氢溶于金属当中并使金属脆性增加而导致金属开裂的现象,它普遍存在于金属材料中,并对金属材料的服役性能产生极大的危害。在铝合金当中,氢脆对合金性能的影响也是不可忽视的。铝合金主要是通过合金微观组织中的“氢陷阱”来捕获氢原子。Young 和 Scully^[14]采用去吸附法对铝合金中存在

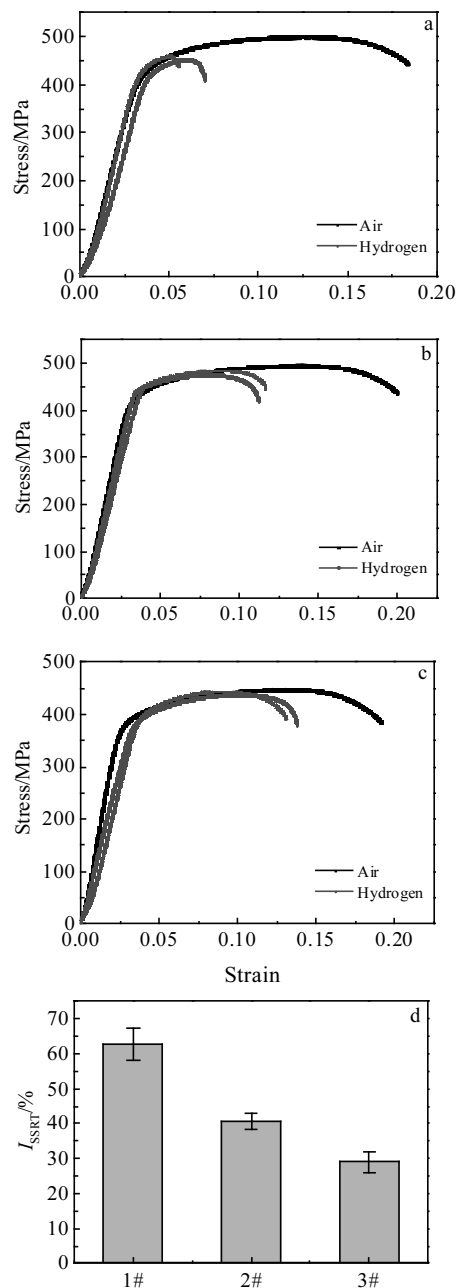


图 5 不同合金动态充氢时 SSRT 应力-应变曲线

Fig.5 SSRT stress-strain curves of 1# (a), 2# (b) and 3# (c) alloy during dynamic hydrogen charging; (d) values of I_{SSRT}

的氢陷阱进行了测量,他们认为铝合金中氢陷阱存在的形式主要有以下几种:(1)位错,位错与氢原子的结合能为 27.3 kJ/mol;(2)空位,空位与氢原子的结合能为 68.6 kJ/mol;(3)Cu、Mg 元素,它们是氢原子的弱陷阱,与氢原子的结合能 < 4.8 kJ/mol;(4)析出相。因此,对于时效强化型 Al-Mg-Zn 合金而言,合金中晶界析出相与基体的界面可能是氢原子的陷

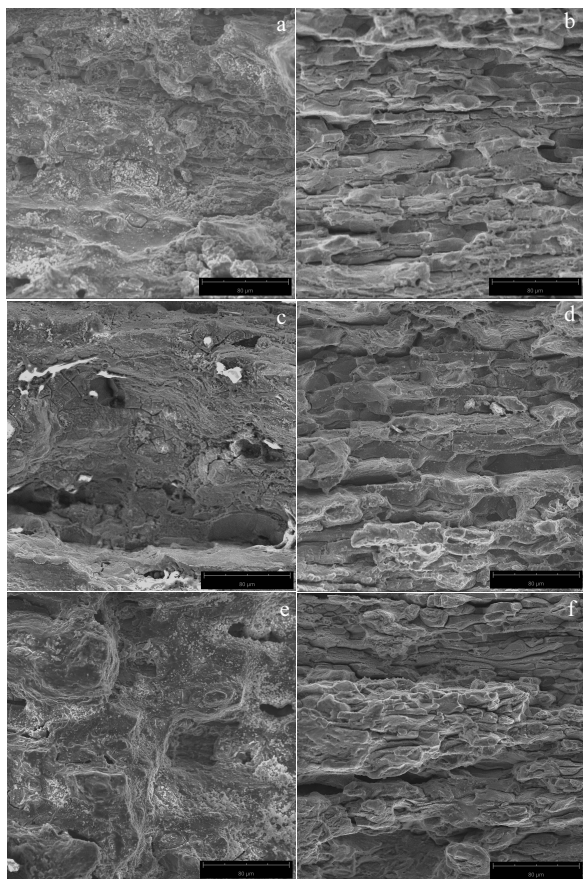


图 6 合金的氢脆断口形貌

Fig.6 Hydrogen fracture of 1# (a, b), 2# (c, d) 3# (e, f) alloys:
(a, c, e) transgranular crack and (b, d, f) intergranular crack

阱:合金中过量的 Mg 原子,是氢原子的陷阱^[15];合金微观组织中的位错和空位,也是氢原子的陷阱。因此,金属材料的氢脆敏感性与其捕获氢原子的能力有关,而合金捕获氢原子则是通过合金中存在的氢陷阱来实现的。1#~3#合金中,合金经过完全固溶和峰时效处理后,合金组织中残留的位错及空位都达到了一个比较低且平衡的状态,因此这 3 种合金之间氢脆敏感性的差异与其组织中的位错及空位的关系不大。虽然随着合金中 Mg 元素含量的变化,其氢脆敏感性会发生改变,但是 Mg 原子作为氢原子的弱陷阱对氢脆敏感性的影响也是有限的。从图 7 所示合金的 TEM 组织结果可以发现,合金微观组织中晶内析出相的特征基本不随合金中 Mg 元素含量的变化而改变。Bigot^[16]等人研究了 T 相中 Mg/Zn 原子比约为 1.44,在作者研究的合金体系中,Mg/Zn 原子比大于 3,这说明合金中 Mg 原子相对于 Zn 原子是过量的。因此,在本实验所研究合金的 Mg 含量范围内,合金中 Mg 含量的变化对其晶内析出相特征的影响非常微弱。而其晶界析

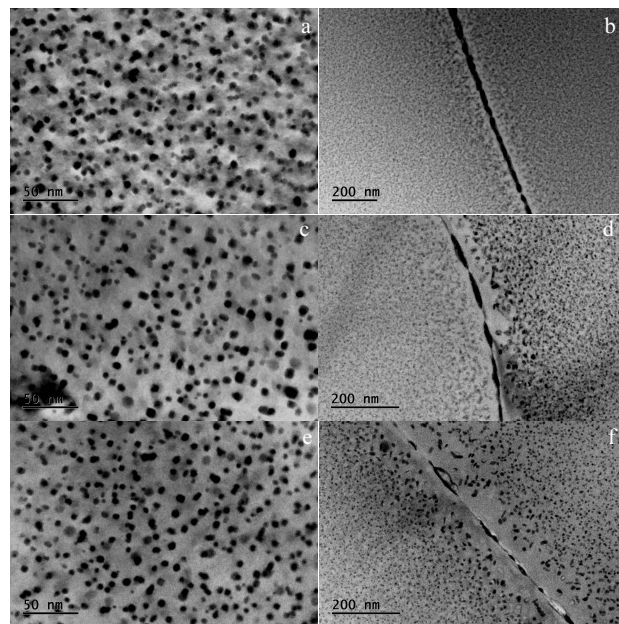


图 7 不同合金组织的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of the 1# (a, b), 2# (c, d) 3# (e, f) alloys:
(a, c, e) matrix precipitates and (b, d, f) grain boundary precipitates

出相的连续性随着合金中 Mg 元素含量的降低而减弱,且晶界上晶界析出相的数量也随之减少,这与 Mg 元素含量降低使合金中小角度晶界比例增加,从而降低了晶界析出相的形核率和长大速率密切相关^[7]。因此,可以推断合金氢脆敏感性随其 Mg 元素含量的降低和减少与合金中 Mg 原子含量减少以及晶界析出相数量减少有关。而在合金的氢脆断口中发现的晶内裂纹和晶间裂纹(如图 6 所示)也证实了这一结果。

3 结 论

1) Al-Mg-Zn 合金对应力腐蚀开裂很敏感,而它的应力腐蚀开裂行为是由阳极溶解机制和氢脆机制共同作用的结果。

2) 随着 Al-Mg-Zn 合金中 Mg 元素含量的降低,合金的抗应力腐蚀开裂的能力升高,这是由合金 SCC 过程中阳极溶解行为和氢脆行为随 Mg 含量减少而减弱所导致的。

3) 随着合金中 Mg 含量的降低,合金中 Mg 原子含量降低,合金晶界析出相的数量减少,使合金捕获 H 原子的能力降低,从而降低了合金的氢脆敏感性。

参考文献 References

- [1] Wang Zhutang (王祝堂), Tian Rongzhang (田荣璋). *Aluminum Alloy and Its Processing Manual*(铝合金及其加工手册)[M]. Changsha: Central South Press, 2000: 103
- [2] Meng Chunyan, Zhang Di, Zhuang Linzhong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 665: 178
- [3] Yan Jianfeng, Heckman Nathan M, Leonardo Velasco *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 1
- [4] Cao Cheng, Zhang Di, He Zhanbing *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 666: 34
- [5] Hou Shengli, Liu Pingping, Zhang Di *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(5): 3846
- [6] Yang X B, Chen J H, Liu J Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 610: 69
- [7] Ding Qingwei, Zhang Di, Zuo Jinrong *et al.* *Materials Characterization*[J], 2018, 146: 47
- [8] Scamans G M, Holroyd N J H, Tuck C D S. *Corrosion Science*[J], 1987, 27(4): 329
- [9] Rajan K, Wallace W, Beddoes J C. *Journal of Materials Science*[J], 1982, 17(10): 2817
- [10] Sun X Y, Zhang B, Lin H Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 79: 1
- [11] Du X S, Su Y J, Li J X *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 65: 278
- [12] Scamans G M, Alani R, Swann P R. *Corrosion Science*[J], 1976, 16: 443
- [13] Panagopoulos C N, Georgiou E P. *Corrosion Science*[J], 2007, 49: 4443
- [14] Young Jr G A, Scully J R. *Acta Materialia*[J], 1998, 46: 6337
- [15] Viswanadham R, Sun T, Green J A S. *Metallurgical Materials Transactions A*[J], 1980, 11: 85
- [16] Bigot Annabelle, Auger Pierre, Chambrelain Sylvain *et al.* *Microscopy Microanalysis Microstructures*[J], 1997, 8(2): 103

Stress Corrosion Cracking Behavior of Al-xMg-3.1Zn Aluminum Alloys and Its Mechanism

Ding Qingwei, Zhang Di, Liu Haoran, Zhang Jishan

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of the Al-xMg-3.1Zn aluminum alloys were studied by slow strain rate tensile tests and dynamic electrolytic hydrogen charging experiments, respectively. The cracking process of the alloy was studied by the macro- and micro-fracture observation. The mechanism of stress corrosion cracking was analyzed and the effect of Mg on the cracking behavior was illuminated. The results show that the stress corrosion cracking occurs in the studied alloys, and the corrosion susceptibility decreases with the decrease in Mg content. This is directly related to the weakening of the anodic dissolution of grain boundary precipitates and hydrogen embrittlement behaviors caused by the decrease in Mg content. Wherein, the fact that the precipitate phase amount decreases with the decrease in the Mg content plays a critical role.

Key words: Al-Mg-Zn aluminum alloy; stress corrosion cracking; fracture analysis; anodic dissolution; hydrogen embrittlement

Corresponding author: Zhang Di, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82375844, E-mail: zhangdi@skl.ustb.edu.cn