

7175 铝合金的应力腐蚀及晶界 Mg 偏析的作用*

宋仁国^{1,2)} 张宝金¹⁾ 曾梅光¹⁾

1) 东北大学, 沈阳 110006

2) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

摘要 通过恒伸长速率试验和能谱分析, 研究了 7175 铝合金在 3.5%NaCl 水溶液中的应力腐蚀行为及晶界的化学成分. 结果表明, 7175 铝合金在 140 °C, 98 h 时效的强度较 140 °C, 16 h 时效的强度略高, 而且具有较好的抗应力腐蚀性能. 此外, 晶界上 Mg 偏析浓度随着时效程度的增加而减小, 且与合金的应力腐蚀敏感性密切相关.

关键词 7175 铝合金, 应力腐蚀, 晶界偏析, 氢脆, 阳极溶解

高强铝合金是航空航天器件的重要结构材料, 在使用过程中经常受到机械应力与腐蚀介质的共同作用而产生应力腐蚀开裂 (SCC). 近几十年来, 国内外学者研究表明^[1-6], 不同热处理状态具有不同的应力腐蚀敏感性. 欠时效最敏感, 峰时效居中, 过时效最不敏感. 迄今为止, 人们都是以牺牲合金强度为代价来改善其抗 SCC 性能的. 由此可见, 强度与应力腐蚀敏感性是高强铝合金在实际应用中遇到的一个主要矛盾. 本文采用恒伸长速率试验 (CERT) 研究了长期时效状态 7175 铝合金在 3.5%NaCl 水溶液中的应力腐蚀行为, 并探讨了晶界 Mg 偏析与应力腐蚀之关系.

1 试验过程

试验材料为 43 mm 厚的 7175 铝合金锻件. 其化学成分如下:

	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Ti	Fe	Si	Al
质量分数, %	5.41	2.54	1.49	0.22	0.10	0.10	0.16	0.11	余量
原子分数, %	2.33	2.94	0.66	0.12	0.05	0.06	0.08	0.11	余量

应力腐蚀试样长轴沿锻件的短横向, 以保证断裂具有同 SCC 最敏感方向相一致的开裂面. 试样经 480 °C 固溶 70 min 后室温水淬, 然后在 140 °C 下分别时效 6, 16, 98 和 200 h. 其中, 16 h 为第一个峰时效, 而 98 h 为第二个峰时效^[7].

* 收到初稿日期: 1996-07-08, 收到修改稿日期: 1996-08-30

本文通讯联系人: 宋仁国, 博士后, 西安(710072)西北工业大学 403 教研室

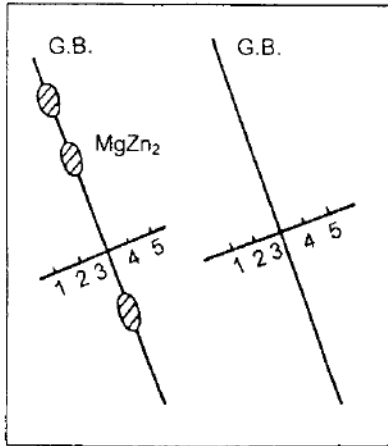


图1 晶界能谱分析示意图

Fig.1 Schematic representation of energy spectra analysis on grain boundary

拉伸实验在日本岛津 AG-10TA 型电子拉伸机上进行. 实验前将试样表面抛光, 以除去热处理时形成的氧化皮. 每种热处理状态的试样分为两组: 一组在实验室空气中拉伸; 另一组在 3.5%NaCl 水溶液中拉伸. 盛装 NaCl 水溶液的容器焊接在试样夹具上, 保证试样变形部分始终浸在腐蚀介质中.

为了解各种热处理状态材料的晶界成分, 在 EM400T 透射电镜上对 7175 铝合金四种时效状态的晶界进行了能谱分析. 图 1 为晶界附近所选分析点位置示意图. 每种状态分析 3 条晶界, 最后取其平均值.

2 试验结果

2.1 CERT 试验结果

为了研究应变速率、时效制度及晶界偏析对 7175 铝合金应力腐蚀敏感性的影响, 采用三个应变速率. 四种热处理状态的合金分别在实验室空气和 3.5%NaCl 水溶液中进行 CERT 试验, 结果分别见表 1—3.

表 1 $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 时的 CERT 结果Table 1 Results of CERT when $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Aging	$\sigma_{0.2}$, MPa		σ_b , MPa		δ , %		ψ , %	
	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl
140 °C, 6 h	464	447	504	488	9.3	5.9	9.1	6.0
140 °C, 16 h	470	455	517	506	9.7	7.4	8.7	6.7
140 °C, 98 h	493	482	521	515	9.1	8.0	8.2	7.0
140 °C, 200 h	453	447	499	494	8.5	7.8	7.0	6.7

表 2 $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时的 CERT 结果Table 2 Results of CERT when $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Aging	$\sigma_{0.2}$, MPa		σ_b , MPa		δ , %		ψ , %	
	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl
140 °C, 16 h	472	462	519	511	7.8	6.6	7.3	6.7
140 °C, 98 h	496	488	523	521	9.1	8.5	8.3	7.8

表 3 $\dot{\epsilon} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时的 CERT 结果Table 3 Results of CERT when $\dot{\epsilon} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Aging	$\sigma_{0.2}$, MPa		σ_b , MPa		δ , %		ψ , %	
	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl
140 °C, 16 h	467	461	510	506	6.8	5.8	7.3	6.9
140 °C, 98 h	488	484	530	529	8.2	8.1	8.0	7.7

由表 1—3 可见, 三种应变速率下, 各种时效状态合金在 3.5%NaCl 腐蚀介质环境中的机械性能较空气中合金相应的机械性能均有所下降.

2.2 能谱分析结果

晶界成分的能谱分析结果如表 4 所示. 由表 4 可见, 各种时效状态下 Mg, Zn, Cu 均存在程度不同的晶界偏析.

表 4 各种时效状态晶界附近的化学成分

Table 4 Chemical composition nearby grain boundary under various aging states

Aging	Element	Contents of analysis point, atomic fraction, %				
		1	2	3	4	5
140 °C, 6 h	Mg	4.502	7.494	8.510	6.644	3.185
	Zn	2.601	2.987	3.234	3.102	2.501
	Cu	2.143	3.855	4.202	4.098	3.165
	Al	90.754	85.664	84.054	86.156	91.149
140 °C, 16 h	Mg	3.141	5.253	7.187	5.108	3.085
	Zn	2.082	3.046	3.425	2.954	2.104
	Cu	2.508	3.415	3.943	3.324	2.807
	Al	92.269	88.286	85.445	88.614	92.004
140 °C, 98 h	Mg	3.054	4.912	6.027	4.834	2.973
	Zn	2.105	3.651	4.353	3.715	2.381
	Cu	1.517	2.118	2.516	2.037	1.425
	Al	93.324	89.319	87.104	89.414	93.221
140 °C, 200 h	Mg	2.963	4.263	5.510	4.044	2.981
	Zn	2.941	3.954	4.925	3.812	3.019
	Cu	0.952	1.530	1.974	1.236	0.972
	Al	93.144	90.253	87.591	90.908	93.028

3 讨 论

3.1 时效对晶界固溶 Mg 偏析的影响

通过对 7175 铝合金晶界成分的能谱分析发现, 时效对元素 Mg, Zn, Cu 在晶界的偏析有着显著的影响, 其中 Mg 元素的偏析具有明显的时效依赖关系. 为了求得晶界自由 Mg 的含量, 假定晶界上所有的 Zn 都以 MgZn_2 粒子 (η' 相或 η 相) 形式存在. 按照原子比求得形

成 $MgZn_2$ 所需的 Mg 量, 则扣除此量而余下的部分即为晶界固溶 Mg, 结果见表 5.

由表 5 可见, 随着时效程度的加深, 晶界固溶 Mg 的含量逐渐减少, 其占全部晶界 Mg 的比例也有所下降, 这与在其它高强铝合金中得到的结果是一致的^[8-10].

表 5 不同时效制度的晶界固溶 Mg 偏析

Table 5 Solid solution Mg segregation on grain boundary under different aging conditions

Aging	Mg on GB	Zn on GB	Solid solution Mg on GB	Solid solution Mg on GB / Mg on GB
	atomic fraction, %			%
140 °C, 6 h	8.5	3.2	6.9	80.9
140 °C, 16 h	7.2	3.4	5.5	76.2
140 °C, 98 h	6.0	4.4	3.9	63.9
140 °C, 200 h	5.5	4.9	3.0	55.3

3.2 应变速率对 SCC 敏感性的影响

应变速率对第一个峰时效状态合金机械性能的影响见表 6.

表 6 不同应变速率下第一个峰时效状态合金的机械性能

Table 6 Mechanical properties as a function of strain rate for the first peak aged state

Strain rate s^{-1}	Air		NaCl		$\frac{\delta(\text{Air}) - \delta(\text{NaCl})}{\delta(\text{Air})}$
	δ %	σ_b MPa	δ %	σ_b MPa	
2.5×10^{-4}	6.8	510	5.8	506	0.15
5×10^{-4}	7.8	519	6.6	511	0.16
5×10^{-5}	9.7	517	7.4	506	0.24

采用延伸率损失作为材料应力腐蚀敏感性的指标, 定义为

$$E_{\text{loss}} = \frac{\delta(\text{Air}) - \delta(\text{NaCl})}{\delta(\text{Air})} \quad (1)$$

若 E_{loss} 小, 则 SCC 敏感性小; 反之, E_{loss} 大, 则 SCC 敏感性大. 由表 6 不难看出, 尽管应变速率对 E_{loss} 影响较小, 但它的确表明, 随着应变速率的减小, 7175 铝合金的 SCC 敏感性随之增大. 可由下述观点加以解释:

(1) SCC 是氢致断裂过程^[11]. 在腐蚀介质中拉伸变形时, 暴露出来的新鲜铝合金表面与环境中的水可能发生如下几个重要的电化学反应^[12]:



这样所形成的氢原子具有活性, 通过吸附、扩散或位错输运到材料内部而导致氢脆. 在较低的应变速率下, 试样有较多的时间与介质发生反应, 从而能吸收更多的氢, 因此其 SCC 敏感性也较高.

(2) 由于 Cl 的存在, 拉伸过程中晶界与表面交截处钝化膜的破裂而引起的阳极溶解也起一定的作用. 但在高应变速率下, 变形对电化学平衡而言来得太快, 因而限制了该区域的应力腐蚀敏感性, 故相应的 SCC 敏感性也就较低.

3.3 时效对 SCC 敏感性的影响

时效对 7175 铝合金 SCC 敏感性的影响如表 7 所示. 结果表明, 应力腐蚀敏感性随着时效时间的延长而显著下降, 这与 7075, 7050 铝合金用 DCB 试样得到的结果相一致^[13, 14]. 此外还可看到, 第二个峰时效的强度较第一个峰时效略高, 且其 SCC 敏感性也较低. 可见第二个峰值时效的利用问题是值得注意的.

表 7 合金在 140 °C 时效不同时间的机械性能, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Table 7 Mechanical properties as a function of aging time at 140 °C with $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Aging time h	Air		NaCl		$\frac{\delta(\text{Air}) - \delta(\text{NaCl})}{\delta(\text{Air})}$
	δ %	σ_b MPa	δ %	σ_b MPa	
6	9.3	504	5.9	488	0.37
16	9.7	517	7.4	506	0.24
98	9.1	521	8.0	515	0.13
200	8.5	499	7.8	494	0.08

3.4 晶界固溶 Mg 偏析与 SCC 敏感性

晶界能谱分析发现, 晶界固溶 Mg 偏析浓度与时效状态密切相关; 而 CERT 结果则表明, SCC 敏感性也与时效有着密不可分的关系. 这提示晶界 Mg 偏析与 SCC 敏感性之间可能有因果关系. 图 2 是 7175 铝合金 SCC 敏感性指标 δ_{loss} 与晶界固溶 Mg 偏析浓度之间关系, 可见 SCC 敏感性随着晶界固溶 Mg 偏析浓度的增大而升高.

理论研究表明^[15-18], 晶界固溶 Mg 偏析在高强铝合金的应力腐蚀过程中有两个作用: 一方面, Mg 偏析使晶界断裂应力及晶界结合能下降, 导致晶界脆化; 另一面, 由于 Mg-H 相互作用, Mg 偏析促进氢的吸收而提高了氢在晶界上的固溶度, 进一步脆化晶界. 因此, 晶界 Mg 偏析必将加速应力腐蚀裂纹的形成与扩展, 从而提高材料的 SCC 敏感性, 上述实验结果证实了这一点.

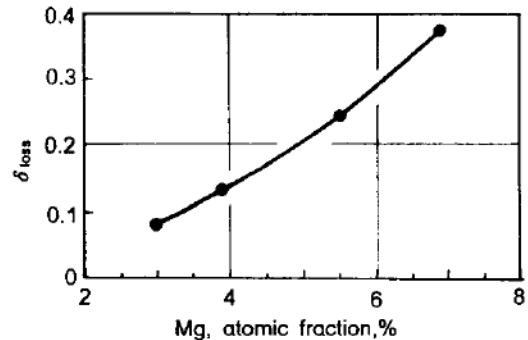


图 2 晶界固溶 Mg 偏析对 7175 铝合金 SCC 敏感性的影响

Fig.2 Effect of solid solution Mg segregation to grain boundary on SCC susceptibility of 7175 aluminium alloy

4 结 论

- (1) 7175 铝合金在 140 °C 时效时存在晶界固溶 Mg 偏析, 且偏析量随时效程度的加深而下降.
- (2) 应力腐蚀敏感性随应变速率的减小而增大; 随时效时间的延长而减小.
- (3) SCC 敏感性与晶界固溶 Mg 偏析程度密切相关.
- (4) 尽管两个峰时效强度差不多, 但第二个峰时效状态具有较好的抗应力腐蚀性能.
- (5) 高强铝合金的 SCC 是以氢致断裂为主、阳极溶解为辅的过程.

参 考 文 献

- 1 吴弈初, 腾敏康, 夏元复. 南京大学学报, 1994; 30: 439
- 2 Unwin P N T, Nicholson R B. *Acta Metall Mater*, 1969; 17: 1379
- 3 Pao P S, Gao M, Wei R P. *Scr Metall*, 1985; 19: 265
- 4 Liao C M, Horng W R, Kuo W C. *Scr Metall*, 1992; 26: 109
- 5 Kock G H. *Corrosion*, 1979; 35: 73
- 6 宫 波, 赖祖涵. 材料科学进展, 1988; 2: 51
- 7 宋仁国. 东北大学博士学位论文, 1995: 35
- 8 Joshi A, Shastry C R, Levy M. *Metall Trans*, 1981; 12A: 1081
- 9 Doing P, Edington J W. *Metall Trans*, 1975; 6A: 943
- 10 Chen J M, Sun T S, Viswanadham R K, Green J A S. *Metall Trans*, 1977; 8A: 1935
- 11 褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 12 Specidel M O. *Metall Trans*, 1975; 6A: 631
- 13 刘 新, 曾梅光, 赖祖涵. 材料科学进展, 1987; 1: 31
- 14 宋仁国, 曾梅光, 张宝金, 刘 军, 金真弘. 中国腐蚀与防护学报, 1996; 16: 1
- 15 宋仁国, 曾梅光. 东北大学学报. 1994; 15: 5
- 16 Song Renguo, Zeng Meiguang. *Transaction of Non ferrous Metals Society of China*, 1995; 5: 97
- 17 Song R G, Tseng M K, Zhang B J, Liu J, Jin Z H, Shin K S. *Acta Metall Mater*, 1996; 44: 3241
- 18 宋仁国, 曾梅光. 矿冶工程, 1996; 16: 68

THE STRESS CORROSION AND ROLE OF Mg SEGREGATED TO GRAIN BOUNDARY IN 7175 ALUMINIUM ALLOY

SONG Renguo^{1,2)}, ZHANG Baojin¹⁾, ZENG Meiguang¹⁾

1) *Northeastern University, Shenyang 110006*

2) *State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*

(Manuscript received 1996-07-08, in revised form 1996-08-30)

ABSTRACT Both the stress corrosion behavior of 7175 aluminium alloy in 3.5%NaCl solution and the composition of grain boundary were investigated by means of constant elongation rate testing(CERT) and energy spectra. The results indicated that the strength of 140 °C, 98 h aging state is slightly higher than that of 140 °C, 16 h, and the property of stress corrosion resistance for the former better than the latter. In addition, the concentration of Mg segregated to grain boundary decreases with increasing aging time, and it is closely related to the SCC susceptibility of alloy.

KEY WORDS 7175 aluminium alloy, stress corrosion, grain boundary segregation, hydrogen embrittlement, anodic dissolution

Correspondent: SONG Renguo, postdoctor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072