

# 高强铝合金在不同环境下的应力腐蚀行为

张晓云, 霍乾明, 孙志华, 高克玮, 刘明辉, 汤智慧

北京航空材料研究院, 北京 100095;

北京科技大学材料物理学院, 北京 100083

E-mail: [xiaoyun.zhang67@yahoo.com](mailto:xiaoyun.zhang67@yahoo.com)

2008-02-19 收稿, 2008-05-16 接受

国家自然科学基金重大项目(批准号: 50499331)资助

**摘要** 采用预裂纹双悬臂梁试样(DCB 试样)在 4 种不同的实验室模拟腐蚀环境中测试了 4 种新型铝合金 7B04/T741, B95/T2, 2D12/T4 和 2D70/T6 的应力腐蚀敏感性, 并与海南万宁试验站和青岛团岛试验站两个海洋环境下的户外大气试验的结果作对比, 分析了 4 种实验室模拟环境试验对实际使用环境的模拟加速性, 根据试验中的一些现象, 对 DCB 试验的方法做了一些讨论. 结果发现, 4 种合金都有一定的应力腐蚀敏感性, 但不同的加速试验得到的应力腐蚀敏感性顺序不同, 所采用的 4 种实验室环境模拟加速试验方法的模拟加速性并没有明显的差异.

**关键词**

高强度铝合金  
应力腐蚀  
模拟加速

铝合金具有强度高、比重小的特点, 已广泛应用于军用设备、航空航天、交通运输、轻工建材等部门, 是轻合金中应用最广、用量最多的合金. 铝合金以其优良的性能和低廉的价格成为飞机、火箭以及各种航天器的主要结构材料. 例如, 硬铝合金 2xxx 系列和超硬铝合金 7xxx 系列大量用于飞机的承力部件蒙皮、隔框、翼肋、翼梁和骨架等; 锻铝合金以其塑性高和耐腐蚀的特点用于航空发动机活塞、叶轮、轮盘和压气机叶片等<sup>[1]</sup>.

随着高强度铝合金在军用设备和先进技术领域的广泛应用, 其应力腐蚀问题日益受到重视. 评定材料的应力腐蚀性能的试验可以分为实验室中的加速应力腐蚀试验和户外的接近实际使用环境的大气应力腐蚀试验, 常用的试样有光滑拉伸试样、C 环试样、WOL 试样、U 形试样等<sup>[2]</sup>. 1970 年 Hyatt<sup>[3]</sup> 建议采用 DCB 试样来进行铝合金的应力腐蚀试验. 由于该试样简单易行、提供数据丰富, 而且很适合铝合金的短横向应力腐蚀敏感的特点, 迅速为大家所接受, 成为铝合金应力腐蚀试验最主要的试样.

为了进行高强度铝合金的性能评定, 国外已经做了大量实验室加速应力腐蚀试验和户外接近实际使用环境的大气环境暴露试验<sup>[4-7]</sup>, 进行了户内外试

验相关性的研究, 并且获得了大量铝合金的应力腐蚀数据. 国外对高强度铝合金的应力腐蚀的研究已经相当系统化, 为建立高效准确的性能评定方法奠定了坚实的基础. 从报道的文献来看, 国内对应力腐蚀大多是实验室内加速试验<sup>[8-11]</sup>. 本文采用预裂纹双悬臂梁试样(DCB 试样)在 4 种不同的实验室模拟腐蚀环境中测试了 4 种新型铝合金的应力腐蚀敏感性, 并且与海洋环境下的户外大气试验的结果作对比, 初步分析了这 4 种实验室模拟环境试验对实际使用环境的模拟加速性.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

实验用铝合金的化学成分列于表 1, 力学性能见表 2. 试样取自厚板的 S-L 方向(第一个字母表示加载应力方向, 第二个字母表示裂纹扩展方向).

### 1.2 试验方法

按照 GB/T 15970.6-1998“金属和合金的腐蚀应力腐蚀第 6 部分——预裂纹试样的制备和应用”制备双悬臂的预裂纹试样(见图 1). 加载后将试样放置于不同的试验环境中, 定期测量裂纹长度, 根据裂纹长度计算  $K_{ISCC}$  和  $(da/dt)$ .

表 1 铝合金化学成分(质量分数)

铝合金	Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Ti	Zn
7B04	余量	1.68	2.51	0.26	0.15	0.20	0.06	-	5.75
B95	余量	1.69	2.35	0.37	0.17	0.08	0.04	-	5.33
2D12	余量	4.41	1.48	0.52	-	0.15	0.7	<0.05	-
2D70	余量	2.0~2.6	1.2~1.8	<0.1	<0.1	0.9~1.4	0.10~0.25	0.05~0.10	<0.1

表 2 铝合金的力学性能

铝合金	规格及热处理	取样方向	$E$ /GPa	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ (%)	$\psi$ (%)
7B04	40 mm 厚板, T741	S-L	-	507	437	9.5	-
B95	40 mm 厚板, T2	S-L	69	548	474	9.8	-
2D12	30 mm 厚板, T4	S-L	69.4	458	312	16.6	18.4
2D70	40 mm 厚板, T6	S-L	66.4	379	338	10.6	24.2

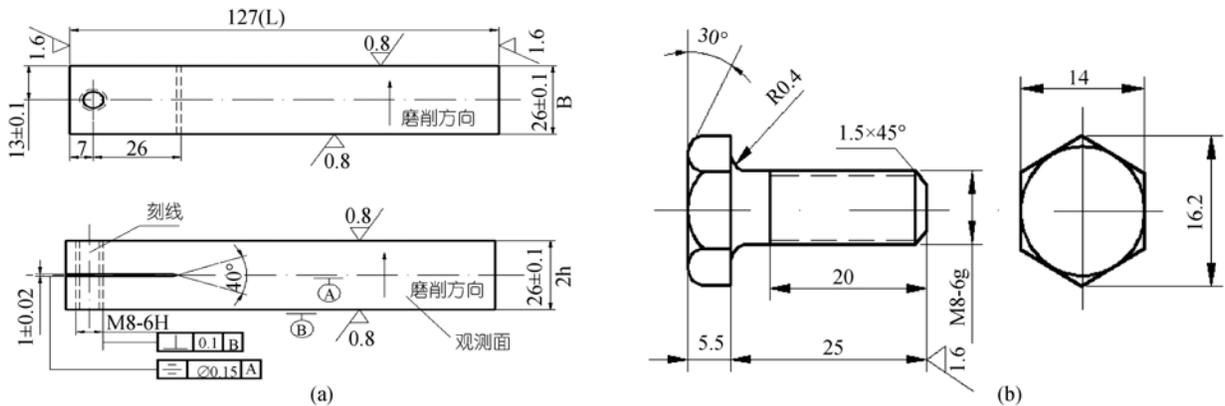


图 1 预制裂纹的双悬臂(DCB)试样及其加载螺钉

(a) DCB 试样; (b) 加载螺钉

1.3 试验环境

( ) 海洋性大气环境. 南温带湿润区半工业海洋大气(青岛团岛大气试验站)和北热带湿润海洋大气(海南万宁大气试验站), 两个试验站的气象、污染物分别见表 3 和 4. 温度和湿度的平均值为年平均值, 最大值和最小值为月平均最大值和最

小值.

( ) 加速试验环境. 包括 3.5% (质量分数, 下同) NaCl 溶液的连续浸润环境、3.5% NaCl 溶液的周期浸润环境、5% NaCl 连续盐雾环境以及包含盐雾和湿热的循环试验过程的 4 种模拟加速试验条件见表 5.

表 3 大气试验站环境参数(2005 年)

	$T/^\circ\text{C}$			相对湿度(%)			降雨量/mm	降雨天数/d	日照时间/h	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值				
青岛	12.6	20.5	5.3	73.2	99.1	27.6	1559	69	-	5.1
海南 <sup>a)</sup>	24.7	36.1	10.0	86.0	100	50.0	1560	112	2447	2.1

a) 在万宁试验站海洋平台上测得的数据

表 4 试验站大气污染物浓度(2005 年)

	连续法/ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$					雨水分析/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$			自然降尘/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$	
	$\text{NO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	硫酸盐化速率	氨	海盐离子	pH	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	水溶物	水不溶物
青岛	0.1236	0.0611	0.1960	0.0116	1.0420	6.77	31500	8650	2.2580	1.0594
海南 <sup>a)</sup>	0.0146	0.0173	0.2505	0.0246	3.5235	5.14	11464	10849	302.53	15.689

a) 在万宁试验站海洋平台上测得的数据

表5 4种加速试验条件

加速试验	全浸	周浸	连续盐雾	循环盐雾
试验溶液	3.5% NaCl	3.5% NaCl	5% NaCl	5% NaCl
试验程序	连续浸泡	浸泡 10 min, 干燥 50 min	连续喷雾 35 /2 h 盐雾 60 /1.5 h 干燥	40 /0.5 h 干燥 45 (RH>95%)/1.0 h 湿热

## 2 结果与分析

### 2.1 海洋性大气环境下的试验结果

4种高强度铝合金暴露在不同大气环境下的预裂纹的应力腐蚀试验结果见表6,可见高强度铝合金的应力腐蚀敏感性与其所处的环境密切相关,在不同环境中应力腐蚀开裂的门槛值  $K_{ISCC}$  值差异很大,在海洋性大气环境下,几种铝合金在万宁高温高湿的海洋性环境下发生应力腐蚀的敏感性都高于在团岛温带海洋性环境下.这是因为环境因素和污染物(如大气中的  $Cl^-$ )的影响,万宁常年处于高温、高湿的环境,大气中的  $Cl^-$ 浓度也比较高,因而导致了4种高强度铝合金在较低的应力和较短的时间发生应力腐蚀;团岛属于工业海洋性大气环境,温度、湿度低于

表6 暴露在海洋性大气环境下的预制裂纹试样试验结果

试验地点	合金	$K_{ISCC}/MPa \cdot m^{1/2}$	$(da/dt) /m \cdot s^{-1}$
青岛团岛	7B04	20.07	$1.03 \times 10^{-9}$
	B95	22.77	$4.14 \times 10^{-9}$
	2D12	13.97	$2.64 \times 10^{-9}$
	2D70	16.01	
海南万宁	7B04	11.13	$3.26 \times 10^{-10}$
	B95	11.44	$2.54 \times 10^{-6}$
	2D12	2.40	$2.21 \times 10^{-9}$
	2D70	13.12	

万宁,大气中的  $Cl^-$ 浓度也低于万宁,因而铝合金在团岛的应力腐蚀敏感性低于万宁.

4种高强度铝合金在海洋性大气环境下的应力腐蚀的敏感性由低到高的顺序为7B04/T741或B95/T2铝合金、2D70/T6铝合金、2D12/T4铝合金.7B04/T741和B95/T2两种铝合金因属同一类型的铝合金,差异仅在7B04/T741为中国生产,B95/T2为俄罗斯生产,因而两者的应力腐蚀的敏感性相当.从暴露试验后试样的外观来看,2D12铝合金表面腐蚀严重,其次是2D70铝合金,再次是7B04或B95铝合金.

图2所示为暴露于团岛和万宁的4种高强度铝合金DCB试样断口微观形貌.7B04铝合金,暴露于团岛的表现穿晶断裂,暴露于万宁的表现为沿晶断裂,也有混合断裂,很少见到二次裂纹;B95铝合金,暴露于团岛和万宁均为典型的沿晶断裂模式,有二次裂纹;2D12铝合金暴露于万宁的表现穿晶断裂,暴露于团岛表现为沿晶断裂;2D70铝合金,暴露于团岛和万宁均表现为沿晶断裂.

### 2.2 不同模拟加速试验的结果

4种高强度铝合金在不同模拟加速试验中获得的预裂纹的应力腐蚀试验结果见表7.可见不同的模拟加速方法得到不同的结果,如果根据4种铝合金在不同环境中的  $K_{ISCC}$  值的大小顺序来判定模拟加速试验

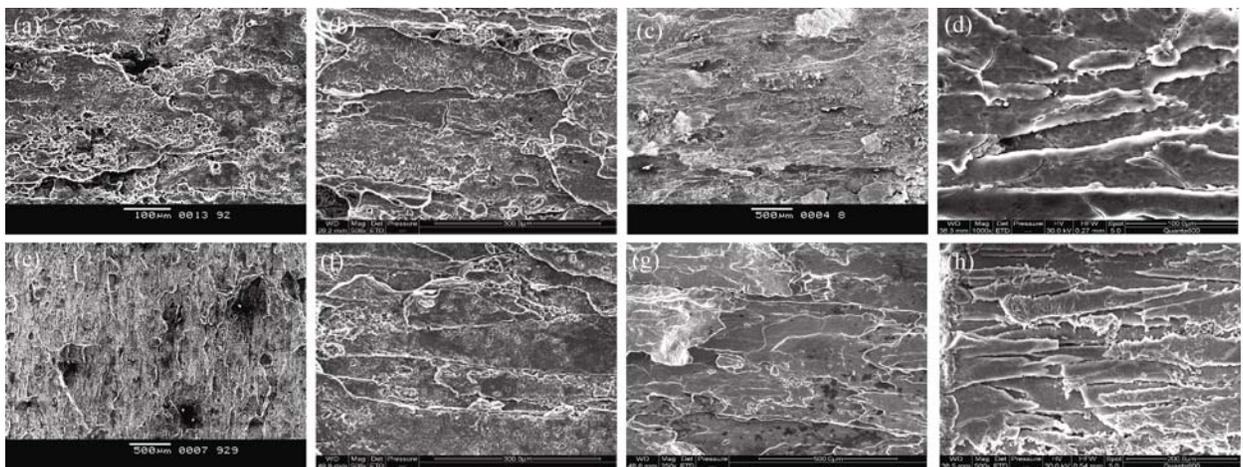


图2 海洋性大气环境下暴露的铝合金试样的断口形貌

(a) 7B04/万宁; (b) B95/万宁; (c) 2D12/万宁; (d) 2D70/万宁; (e) 7B04/团岛; (f) B95/团岛; (g) 2D12 /团岛; (h) 2D70/团岛

表 7 不同加速试验中预制裂纹试样的试验结果

加速试验	合金	$K_{ISCC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$(da/dt)_{II}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
全浸	7B04	29.04	$4.5\times 10^{-10}$
	B95	13.08	-
	2D12	22.60	$9.8\times 10^{-9}$
	2D70	24.85	-
周浸	7B04	25.23	-
	B95	25.02	$2.41\times 10^{-9}$
	2D12	22.53	-
	2D70	16.54	-
连续盐雾	7B04	24.18	-
	B95	21.44	$6.18\times 10^{-9}$
	2D12	-	-
	2D70	15.74	-
循环盐雾	7B04	15.31	$2.41\times 10^{-6}$
	B95	17.89	$3.44\times 10^{-6}$
	2D12	25.72	-
	2D70	16.00	-

的模拟性, 4 种加速试验所得结果均不同于海洋性大气环境下。由于 7B04/T741 和 B95/T2 两种铝合金同一类型的铝合金, 在海洋性大气环境下(万宁和团岛)的应力腐蚀敏感性相当(见表 6), 因而根据 7B04/T741 和 B95/T2 两种铝合金的  $K_{ISCC}$  值来分析, 周期浸润试验和连续盐雾试验所得的结果与团岛大气环境下得到的一致, 循环盐雾试验所得的结果与万宁大气环境下得到的相近, 说明周期浸润试验和连续盐雾试验较好地模拟了温带海洋性气候, 而循环盐雾试验较好地模拟了热带海洋性气候。从表 5 的试验条件来分析, 循环盐雾试验与周期浸润试验和连续盐雾试验相比较, 除了模拟了海洋性大气条件下的氯离子外, 还增加了 45 (RH>95%)/1.0 h 的湿热, 这与海南万宁实际的高温高湿气候条件是一致的。根据 2D70 铝合金在海洋性大气环境下的  $K_{ISCC}$  值与加速模拟试验获得的  $K_{ISCC}$  值来比较, 周期浸润试验、连续盐雾试验和循环盐雾试验的结果反映了海洋大气环境的基本特征, 但实验还不能区分出温带

海洋性气候和热带海洋性气候的差异。全浸腐蚀是将试样完全浸泡在溶液中, 不同于大气腐蚀是薄液膜下的电化学腐蚀的机理, 因而不能模拟海洋性大气下腐蚀的实际情况。

在试验监测过程中发现 2D12 铝合金多次出现分叉裂纹, 影响裂纹的测量和试验结果的准确性。由于 2D12 合金是一种塑性比较大的材料, 试验中所用的标准试样按照试样塑性变形区大小特征尺寸的计算值(3 mm)和试样的高、厚(均为 26 mm)比较, 已不能满足塑性变形区远小于试样尺寸的条件, 裂纹尖端的应力状态实际已经不能用线弹性力学来描述, 很可能此时尖端处于一种复杂的状态, 因此造成在试验中裂纹总是分叉, 并影响裂纹长度的测量和最终的试验结果。文献[12]报道, 对于 DCB 试样的宽度  $b$  应该大于特征尺寸  $(K_{IC}/\sigma_S)^2$  的一个固定的倍数, 才能有效地进行实验, 建议取 2.5 倍, 那么对于 2D12 合金就应该把试样做到宽度 66 mm 左右, 但加大试样尺寸将导致实验结果无法和其他合金的结果进行对比。所以, 对于 2D12 这样塑性比较大的材料, 用 DCB 试样进行应力腐蚀敏感性研究还存在一些值得深入探讨的问题。

从上述已进行的大气应力腐蚀试验和模拟加速试验对比来看, 所用到的 4 种实验室模拟环境, 除全浸腐蚀外, 周期浸润、连续盐雾和循环盐雾均在一定程度上实现了对海洋性大气环境的模拟。本项目的研究结果虽然积累了 4 种高强度铝合金在不同环境下的应力腐蚀数据, 对其腐蚀行为进行了综合评价, 但是最终要建立模拟海洋性大气环境下具有良好加速性的新的试验方法仍需积累不同牌号和不同热处理状态的铝合金在大气环境下的应力腐蚀敏感性数据, 并进行大量的实验室模拟加速试验。

图 3~6 是 4 种高强度铝合金 DCB 试样在不同模拟加速试验后的断口微观形貌, 均为典型的沿晶断

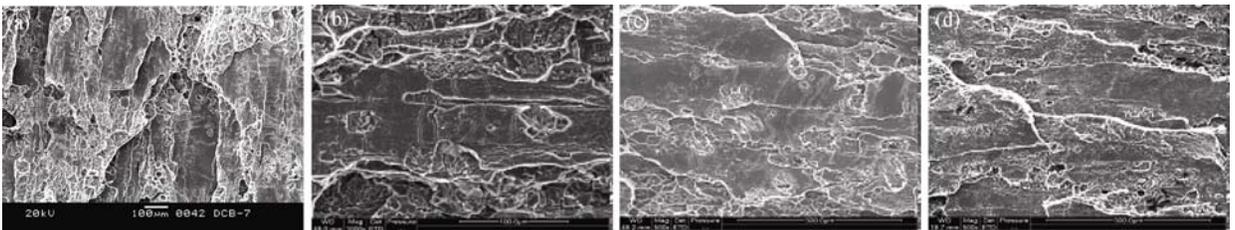


图 3 不同加速试验后 7B04 铝合金的断口形貌  
(a) 全浸; (b) 周浸; (c) 连续盐雾; (d) 循环盐雾

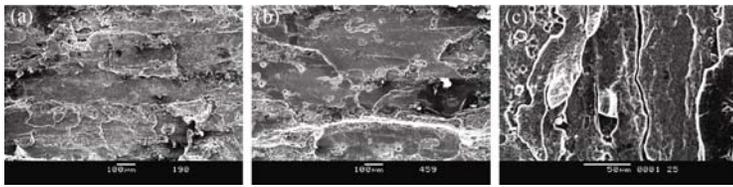


图4 不同加速试验后 B95 铝合金的断口形貌  
(a) 周浸; (b) 连续盐雾; (c) 循环盐雾

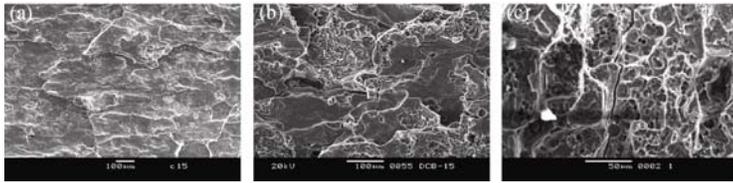


图5 不同加速试验后 2D12 铝合金的断口形貌  
(a) 周浸; (b) 全浸; (c) 循环盐雾

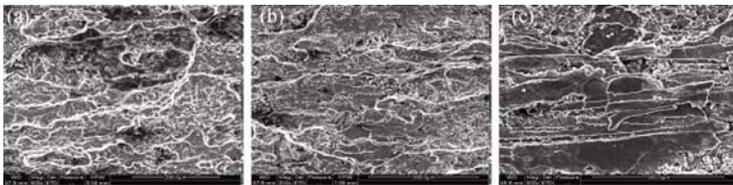


图6 不同加速试验后 2D70 铝合金的断口形貌  
(a) 周浸; (b) 连续盐雾; (c) 循环盐雾

裂模式.

### 3 结论

( ) 铝合金的应力腐蚀敏感性与其所处的环境密切相关, 同种材料在不同环境中应力腐蚀开裂的门槛值  $K_{ISCC}$  值差异很大. 在实验室加速环境中发生应力腐蚀开裂后, 断口微观形貌均为典型的沿晶断裂模式.

( ) 在海洋性大气环境下, 4 种高强度铝合金的应力腐蚀的敏感性由低到高的顺序为 7B04/T741 或 B95/T2 铝合金、2D70/T6 铝合金、2D12/T4 铝合金、7B04/T741 和 B95/T2 两种铝合金的应力腐蚀的敏感性相当. 4 种铝合金在万宁发生应力腐蚀的敏感性都高于在团岛.

( ) 不同的模拟加速方法得到不同的结果, 周期浸润试验和连续盐雾试验较好地模拟了温带海洋性气候. 但 4 种加速试验方法都还不能满足实现加速试验的目的.

### 参考文献

- 1 刘静安, 谢水生. 铝合材料的应用与技术开发. 北京: 冶金出版社, 2004
- 2 Turnbull A. Test methods for environment assisted cracking. *British Corros J*, 1992, 27(4): 271—288
- 3 Hyatt M V. Use of pre-cracked specimen in stress crack testing of high strength aluminum alloys. *Corrosion*, 1970, 26(11): 487—503
- 4 Tsai T C, Chuang T H. Atmospheric stress corrosion cracking of a superplastic 7475 aluminum alloy. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27A(9): 2617—2627[doi]
- 5 Schra L, Hart W G J. Long-term outdoor stress corrosion testing of overaged 7000 series aluminum alloys. NLR Technical Report 88012U, American, 1988. 1—41
- 6 Humphries T S, Nelson E E. Seacoast stress corrosion cracking of aluminum alloys. NASA TM-82393, American, 1981. 1—25
- 7 Schra L, Faber J. Influence of environments on constant displacement stress corrosion crack growth in high strength aluminum alloys. N83-23446, American, 1981. 1—48
- 8 刘继华, 李获, 郭宝兰. 7XXX 系列 Al 合金应力腐蚀开裂研究. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(4): 218—221
- 9 沈海军, 郭万林, 吕国志. NaCl 溶液中 LC9 铝合金应力腐蚀特性的试验研究. *腐蚀与防护*, 2002, 23(5): 190—201
- 10 王月, 王政红, 付自来, 等. 含钕 Al-Mg 合金抗应力腐蚀和剥落腐蚀性能影响. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(4): 218—221
- 11 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. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(4): 232—236
- 12 童乙青, 黄海珍. DCB 试样在测量铝合金应力腐蚀性能中的应用. *断裂*, 1977, 1-2: 64—65