

铝合金在海洋环境中的应力腐蚀机理研究进展

展旭和¹, 王海龙^{2,3}, 丁小明^{2,3}, 张天翼⁴, 高林星⁵, 刘超⁴

- (1. 国家高速列车青岛技术创新中心, 山东 青岛 370214)
(2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)
(3. 航材国创(青岛)高铁材料研究院有限公司, 山东 青岛 370214)
(4. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)
(5. 上海无线电设备研究所, 上海 201109)

摘要: 聚焦铝合金在海洋环境中的应力腐蚀行为及影响因素, 讨论了海洋环境中铝合金的应力腐蚀机理。海洋环境下铝合金应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking, SCC)的形成主要受氢致开裂和阳极溶解过程控制。铝合金的 SCC 过程可分为 4 个阶段: 铝合金表面钝化膜破裂和点蚀阶段、裂纹萌生阶段、钝化膜的再生与溶解动态平衡阶段以及裂纹扩展阶段。铝合金的合金成分、热处理工艺可以控制其显微组织结构, 其中第二相粒子对铝合金的 SCC 过程起主要作用。海洋环境的温度、pH 值、离子种类和浓度等因素也会影响铝合金的 SCC 行为。结合常用合金元素在铝合金基体中的存在形式及作用、热处理工艺对铝合金应力腐蚀行为影响, 以及海洋环境的特点, 总结了铝合金在海洋大气、海水环境中的应力腐蚀失效机理, 为铝合金在海洋环境中的应用提供应力腐蚀机理解释与分析依据。

关键词: 铝合金; 应力腐蚀; 海洋环境; 热处理工艺; 应力腐蚀机理

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)08-0662-07

引用格式: 展旭和, 王海龙, 丁小明, 等. 铝合金在海洋环境中的应力腐蚀机理研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(8): 662-668.

ZHAN X H, WANG H L, DING X M, *et al.* Research Progress on Stress Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy in Marine Environment [J]. Materials China, 2023, 42(8): 662-668.

Research Progress on Stress Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy in Marine Environment

ZHAN Xuhe¹, WANG Hailong^{2,3}, DING Xiaoming^{2,3},
ZHANG Tianyi⁴, GAO Linxing⁵, LIU Chao⁴

- (1. National Innovation Center of High Speed Train, Qingdao 370214, China)
(2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)
(3. Aviation Materials National Innovation (Qingdao) High Speed Railway Materials Research Institute Co., Ltd, Qingdao 370214, China)
(4. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)
(5. Shanghai Radio Equipment Research Institute, Shanghai 201109, China)

Abstract: This paper focuses on the stress corrosion behavior and influencing factors of aluminum alloy in marine environment, and discusses the stress corrosion mechanism of aluminum alloy in marine environment. The stress corrosion cracking (SCC) of aluminum alloy in marine environment is mainly controlled by hydrogen induced cracking and anodic dissolution

process. The SCC process of aluminum alloy can be divided into four stages: aluminum alloy surface passivation film rupture and pitting stage, crack initiation stage, passivation film regeneration and dissolution dynamic equilibrium stage and crack propagation stage. The microstructure of aluminum alloy can be controlled by the alloy composition and heat treatment process, and the second phase particles in aluminum alloy play an important role in the SCC process of aluminum alloy. The SCC behavior of aluminum alloy is

收稿日期: 2021-04-13 修回日期: 2021-09-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871024); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-19-030A1)

第一作者: 展旭和, 男, 1985 年生, 高级工程师

通讯作者: 刘超, 男, 1988 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: liuchaoustb@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104018

also affected by the temperature, pH value, ion type and concentration of marine environment. This paper summarizes the failure mechanism of stress corrosion of aluminum alloy in ocean atmosphere and seawater environment by analyzing the existence form and function of common alloying elements in aluminum alloy matrix, the influence of heat treatment process on stress corrosion behavior of aluminum alloy, and the characteristics of marine environment. It provides the basis for explaining and analyzing the mechanism of stress corrosion of aluminum alloy in marine environment.

Key words: aluminum alloy; stress corrosion; marine environment; heat treatment process; stress corrosion mechanism

1 前言

铝合金以其优异的应用性能, 包括低密度、高耐蚀性、高塑形和加工性等, 广泛应用于海洋、石化、航空航天等工业领域^[1-5]。实际应用过程中纯铝的表面会形成致密钝化膜, 具有较强的耐蚀性, 但纯铝的强度较低, 制约了其实际应用^[6]。因此, 工业铝合金原材料是在纯铝中添加不同的合金元素, 例如 Cu, Mn, Si, Mg, Zn 等。铝合金根据合金元素的不同分为 1 到 9 系, 其中 1 系为工业纯铝, 2 至 9 系为铝合金材料^[7-10]。添加合金元素之后通过轧制、热处理等工艺使得铝合金中的第二相粒子大量产生, 从而提高强度。第二相在铝合金中的分布会明显影响到其服役性能, 特别是抗应力腐蚀开裂 (stress corrosion cracking, SCC) 的性能^[8-12]。

铝合金的 SCC 行为在腐蚀环境中的敏感性与环境参数有密切关联, 激活 SCC 需要达到材料的临界应力值, 具体对铝合金产生影响的应力种类包括内应力、残余应力、外应力^[13]。服役于海洋环境中的铝合金通常易受到高氯离子浓度、高湿度等严苛环境因素影响, 发生点蚀、晶间腐蚀以及 SCC 等形式的破坏, 严重缩短铝合金的服役寿命。特别是对于 SCC, 强化后的铝合金在应用过程中一旦发生没有预兆的腐蚀开裂, 会造成严重的破坏和经济损失。近年来对海洋环境中铝合金的 SCC 行为的研究证实了添加的可溶性合金元素, 如 Cu, Mg, Si, 可以提高铝合金 SCC 敏感性, 而解释该作用的机理主要包括氢致开裂理论、阳极溶解理论、氢致开裂-阳极溶解共同作用理论、钝化膜破裂理论等^[7-15]。另外, 有研究者创新性地提出了相变 Mg-H 理论, 认为铝合金中的 $MgZn_2$ 相作为氢陷阱, 控制了 H 在晶界上的扩散, 降低氢致开裂发生的可能性, 从而降低了铝合金 SCC 敏感性^[8]。但对于海洋环境, 特别是 Cl^- 、薄液膜等严苛的环境因素对铝合金 SCC 的影响机理尚不明确。

本文结合 SCC 机理, 侧重讨论铝合金的合金元素添加、热处理工艺以及环境因素对其在海洋环境中 SCC 行为的影响, 并进一步讨论铝合金在海洋环境中的 SCC 腐蚀机理, 为海洋环境中铝合金的应用及 SCC 失效行为分析提供参考。

2 海洋环境铝合金应力腐蚀开裂 (SCC) 机理讨论

2.1 SCC 形成过程

铝合金 SCC 行为可分为 4 个阶段: ① 铝合金表面钝化膜破裂和点蚀阶段、② 裂纹萌生阶段、③ 钝化膜的再生与溶解动态平衡阶段、④ 裂纹扩展阶段。第一阶段铝合金表面钝化膜破裂和点蚀与材料的服役环境有关, 如图 1 所示, 海洋环境中的 Cl^- 破坏铝合金表面的钝化膜, 导致钝化膜破裂, 发生点蚀。第二阶段裂纹的萌生与铝合金的表面状态、应力、腐蚀环境有关^[9-11]: 铝合金表面预先存在的裂纹、孔洞和蚀坑等缺陷在应力和腐蚀环境共同作用下成为裂纹萌生位点, 其次, 铝合金表面的活性位点也可以作为阳极优先溶解, 增加裂纹萌生位点^[10-14, 16-20]。第三阶段钝化膜的再生与溶解处于动态平衡阶段, 在这一阶段, 裂纹的扩展速率保持恒定且与应力强度无关, 而是由加载模式、环境介质、裂纹尖端电位等因素决定^[9, 20-28]。当裂纹尖端区域达到促进裂纹扩展的临界状态, 进一步提高应力强度, 则进入了 SCC 的第四阶段: 裂纹扩展阶段^[8]。第四阶段裂纹的扩展速率与应力强度和铝合金本身的强度有关^[8], 如图 2 所示^[1], 在应力作用下, 铝合金会促进表面原子的活化, 使其发生

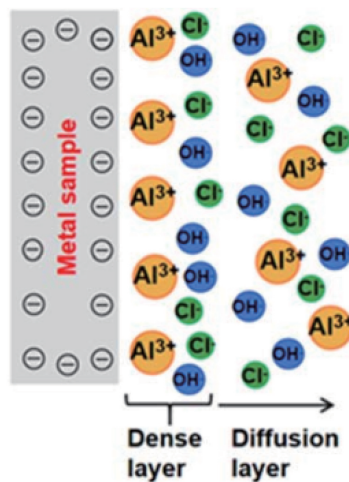
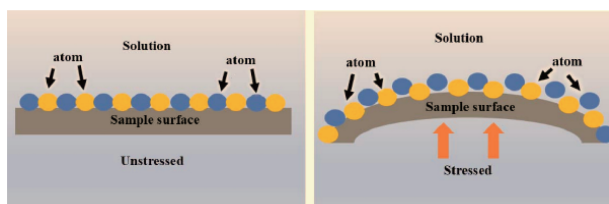


图1 铝合金在含氯溶液中溶解形成的双电层示意图^[1]

Fig. 1 Schematic diagram of double electric layers of aluminum alloy dissolved in a chlorine-containing solution^[1]

图 2 6 系铝合金受力促进表面原子活化^[1]Fig. 2 Stress promotes surface atomic activation of 6 series aluminum alloys^[1]

溶解, 即应力会加速铝合金表面的溶解过程, 加快裂纹扩展速率; 其次铝合金经过第四阶段裂纹扩展后发生机械断裂, 因此铝合金自身的强度也会影响裂纹扩展速率^[8]。

2.2 SCC 机理

目前对铝合金 SCC 机理的解释主要包括氢致开裂和阳极溶解 2 大理论, 另外一些新的解释包括钝化膜破裂和 Mg-H 复合机理都是在这 2 大理论的基础上发展而来的^[1, 9]。

首先, 氢致开裂的原因主要是氢离子由气体环境或水溶液中进入铝合金的晶格中, 导致铝合金脆性增加, 增加了铝合金的 SCC 敏感性。对于铝合金结构件, 表面敏感位点会承受部分应力。在服役环境中, 水气会与铝合金发生反应, 引发铝合金吸氢, 产生氢原子扩散致晶格内部, 在裂纹尖端、夹杂物、微孔等缺陷位置处聚集, 形成内部应力, 在铝合金服役过程中还会收到外部应力作用, 这 2 种应力均会导致铝合金 SCC 敏感性增加^[9-12]。对于海洋大气环境, 铝合金表面的薄液膜会促进腐蚀过程, 进而在阴极反应过程中产氢, 铝合金表面的晶界、位错、第二相离子周围等位置可以作为氢捕获位点。在海水环境中, 阴极反应更为明显, 且在水压的作用下氢原子更不容易形成氢气而脱离铝合金表面, 导致氢原子在铝合金基体中进一步扩散^[7-9]。Puiggali 等通过向 NaCl 溶液中加入 HCl 研究铝合金的应力腐蚀行为, 发现随着 HCl 的添加, 铝合金的腐蚀电流密度增加, 强化了氢的阴极析出行为, 提高了铝合金的 SCC 敏感性^[10]。

另外, 铝合金结构件在应力作用下表面电位会降低, 促进表面活性位点与水的反应, 加速氢原子的生成与在晶格中的扩展, 使得裂纹扩散加速。Hang 等研究了 Al-Cu-Mg-Zn 合金的氢脆效应, 通过对氢诱导裂纹跟踪定

位后发现, 晶界析出相能够有效抑制氢的活性, 降低氢脆效应^[11]。因此, 铝合金中的合金元素能够在一定程度上提高基体的抗氢脆能力。Shimizu 等^[12]通过研究 Al-Zn-Mg 合金中氢的分布发现, 晶界处的氢含量是析出相处和原始含量的 100 倍以上, 并且证实了晶界氢聚集是铝合金裂纹萌生及断裂的关键诱因。改善铝合金微观结构及析出相的存在状态, 能够有效提高铝合金在海洋环境中的抗 SCC 能力, 改善方法主要包括表面处理和热处理。

其次, 铝合金的阳极溶解理论是基于其在海洋环境中的腐蚀过程讨论的, 阳极溶解也是铝合金在海洋环境中 SCC 失效的主要因素。在应力和海洋环境的综合作用下, 铝合金表面原本生成的致密钝化膜会发生溶解破裂, 导致裂纹萌生, 裂纹尖端区域由于闭塞电池效应, Al^{3+} 发生水解, 生成 H^+ 造成裂缝区酸化, 使得裂尖处处于活性溶解状态, 裂纹不断向内扩展, 进一步促进裂纹扩展^[9]。另外, 铝合金表面一些活性位点, 例如晶界、第二相等, 会在腐蚀过程中发生选择性溶解, 形成的腐蚀产物具有连续性, 从而导致应力作用下裂纹优先于晶界位置扩展。文献指出, 铝合金中的第二相有时会充当阳极优先腐蚀, 特别是在海洋环境中, Cl^- 会促进产生的蚀坑进一步生长, 导致蚀坑底部的 SCC 裂纹形核能降低, 促进了铝合金的 SCC 行为^[1, 8-13]。

相关学者指出, 铝合金的 SCC 机理并非单一, SCC 过程可以同时存在阳极溶解和氢致开裂, 但主导的因素与具体的 SCC 行为有关。7150 铝合金在阳极溶解的情况下产生表面缺陷, 并在腐蚀过程中产生氢原子, 溶解缺陷与氢原子的综合作用使铝合金 SCC 敏感性增加^[8, 9]。Dejun 等指出铝合金 SCC 行为的初期裂纹萌生由阳极溶解主导, 而裂纹扩展与传播过程与氢致开裂机理紧密关联^[13]。

3 海洋环境铝合金 SCC 主要影响因素概述

3.1 合金元素

铝合金中常见的合金元素包括 Cu, Zn, Mg, Mn 和少量的 Ni, Ti, Cr 等, 以及杂质元素 Fe, Si^[1-9]。工业上根据添加合金元素的不同对铝合金系列进行了划分, 具体见表 1。

合金元素对铝合金 SCC 的影响主要在于其形成的第二相在 SCC 中的不同作用。例如, Mg 能够在 6082 铝合

表 1 工业铝合金的划分
Table 1 Division of industrial aluminum alloys

Aluminum alloys	1XXX	2XXX	3XXX	4XXX	5XXX	6XXX	7XXX
Composition	Pure Al	Al-Cu	Al-Mn	Al-Si	Al-Mg	Al-Mg-Si	Al-Zn

金中生成 Mg_2Si 相, 这种第二相能够有效提高基体强度, 但过量的 Mg 会导致 Mg_2Si 从基体中析出并发生粗化, 导致合金局部电位分布不均^[8, 12-16]。对于近中性的海洋环境, Mg_2Si 相对于铝基体为阳极, 其中部分 Mg 会在腐蚀初期优先溶解, 导致局部 Si 富集, 进而转变腐蚀微电池中的阴阳极, 导致铝基体在腐蚀后期溶解。而 Mg_2Si 相在 2 系铝合金中充当阴极相, 促使铝合金发生严重的局部腐蚀行为, 在服役过程中导致铝合金发生阳极溶解应力腐蚀开裂, 如图 3 所示^[1]。

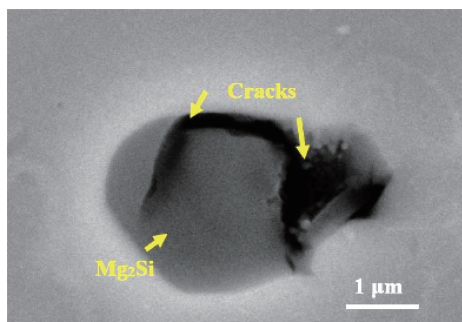


图 3 Mg_2Si 相周围优先腐蚀产生的裂纹^[1]

Fig. 3 Cracks generated by preferential corrosion around Mg_2Si phase^[1]

随着 Si 含量的增加, 7050 铝合金在 3.5% $NaCl$ 溶液中的 SCC 敏感性降低, 这与 Mg_2Si 相的面积分数增加和尺寸粗化有关^[14]。另外, 有人研究了在高镁 $Al-Mg$ 合金中添加微量元素 Sc 后合金的 SCC 行为, 发现合金中弥散分布的 Al_3Sc 有显著的钉扎晶界和位错的作用, 从而促使 β 相 (Mg_5Al_8 、 Mg_2Al_3) 均匀分布、弥散析出, 使 β 相即使作为阳极优先腐蚀, 也不容易导致连续溶解, 从而提高了铝合金的耐蚀性, 并降低了其 SCC 敏感性^[15]。

Song 等^[16]研究发现, 铝合金中添加的 Mg 会沿晶界分布, $Mg-H$ 之间的原子电负性差异大于 $Al-H$, 沿晶界分布的 Mg 与含 Mg 相在环境中有较强的氢亲和力。这种亲和力加速了氢原子在铝合金晶界的溶解与扩散, 导致晶界脆化。但当 Mg 以较大尺寸的第二相析出时, 会成为氢原子的滞留位置, 阻碍氢原子的扩散, 并促进氢分子的产生, 从而降低晶界氢原子的浓度, 降低铝合金的 SCC 敏感性。所以, 通过热处理能够有效增加析出相尺寸, 达到改善合金 SCC 敏感性的效果。

一般地, 0.4%~0.7% (质量分数, 下同) 的 Zn 作为强化元素添加到 $Al-Mg$ 系铝合金中, 会形成强化相 $Mg-Zn_2$, 但代价是牺牲了铝合金的韧性及抗 SCC 敏感性^[9]。同时, 通过添加 Cu 和 Zr 可以稳定并均匀化铝合金中的 $MgZn_2$ 相。其中, 通过添加 2%~3% 的 Cu , 促使其固溶到 $MgZn_2$ 相中, 能够提高 $MgZn_2$ 相的电位, 并细化晶界处的沉淀相, 从而抑制沿晶开裂, 降低合金 SCC 敏感

性^[17]。通过添加 0.05%~0.15% 的 Zr , 可以促使 Al_3Zr 金属间化合物的生成, 该金属间化合物有均匀化 $MgZn_2$ 相的作用, 能有效提高铝合金基体的抗 SCC 能力。 Cu 一般会添加在 7 系铝合金中, 而富 Cu 析出相优先在晶界析出, 会降低晶界的电化学活性, 进而降低 H 的阴极反应速率, 从而提高铝合金的抗 SCC 性能。富 Cu 析出相的电化学活性会随 Cu 含量的增加而降低, 添加 Cu 元素可以通过影响氢的析出与扩散行为从而降低海洋环境中铝合金的裂纹扩展速率^[9, 17]。

另外, Al_3Fe 和 Al_7CuFe 通常作为腐蚀原电池的阴极作用于铝合金表面, 在局部产生腐蚀微电池, 进而促进铝合金表面的电化学腐蚀过程。产生的腐蚀坑容易成为阳极溶解的起源位置, 导致裂纹在腐蚀坑处形核并逐渐扩展。通过添加细晶强化元素, 如 Ni 和 Sc , 能够增加晶界数量, 阻碍再结晶过程, 从而增加合金 SCC 裂纹扩展抗力^[17, 18, 23-29]。

3.2 热处理工艺

对于应力状态下的铝合金, 粗大的析出相会为微裂纹萌生提供位点, 加之海洋环境中 Cl^- 对阳极溶解的加速作用, 促使铝合金的 SCC 敏感性增加^[30-35]。因此, 对于海洋环境中使用的铝合金, 可以通过合适的热处理工艺使其力学性能改善, 组织均匀化, SCC 敏感性降低^[36-38]。工业上主要通过固溶和时效 2 种热处理方式实现。其中, 固溶处理是通过将合金加热到高温固体状态, 最大限度地将其粗大的第二相溶解到合金基体中, 之后迅速冷却至室温, 从而获得过饱和固溶体^[30-36]。研究指出, 过长的固溶时间以及较高的固溶温度促进铝合金再结晶, 会严重降低铝合金韧性及强度, 因此合适的固溶处理参数十分重要^[38]。另一方面, 峰值时效热处理作为时效处理的典型工艺可以增加基体沉淀相的析出, 从而提高铝合金的强度, 但这种方式会显著增加 7 系铝合金的 SCC 敏感性, 其主要原因在于该过程中析出的 $MgZn_2$ 和 $Mg(ZnCuAl)$ 相^[1, 17]。峰值时效热处理会导致晶内和晶界的析出相种类不同, 进而导致晶界与基体产生电位差。同时, 晶界的析出相连续分布会使晶间腐蚀敏感性增加, 从而加速传输腐蚀过程产生的氢原子。过时效处理能够改变铝合金中析出相的状态, 从而提高合金抗 SCC 腐蚀能力。如图 4 所示, 通常析出于晶界的第二相会导致铝合金 SCC 敏感性增加。有时过时效处理能够增加析出相的尺寸, 并降低铝合金中的位错密度, 从而降低 SCC 敏感性^[32-42]。

然而, 过时效热处理随着时效温度的提高与时效时间的增加, 会导致合金强度降低, 反而牺牲了合金固有的优势, 因此需要考虑改善热处理工艺。目前短时回归

再时效热处理工艺作为一种新型热处理制度,显著提高了铝合金的综合性能,包括 SCC 敏感性。该工艺改善了铝合金的微观结构,最显著地体现在 7 系铝合金的热处理中。时效处理使得 MgZn_2 相尺寸粗化,但在晶界分布不连续,同时 MgZn_2 相作为 H 陷阱减少了晶界 H 原子的聚集,从而降低了 7 系铝合金的 SCC 敏感性^[8, 9, 17]。

另外,作为新型热处理工艺之一,高温析出热处理也会影响铝合金的 SCC 敏感性^[8-10, 19]。对 7 系铝合金进行高温析出热处理后,固溶高温预析出过程增加了晶界析出相的不连续分布,这一过程提高了铝合金

的 SCC 抗力的同时没有牺牲其本身的强度和塑性。研究表明, T4 热处理态 7N01 铝合金中存在粗大的亮白色第二相,这些第二相主要由熔炼铝原料及熔铸过程中的杂质元素 Fe 和 Si 构成,形成了粗大难溶的 AlMn-FeSi 、 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 、 $(\text{FeMn})\text{Si}_2\text{Al}_5$ 相,降低了铝合金的力学性能。通过高温预析出热处理工艺 ($470\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h} + 400\text{ }^\circ\text{C} \times 30\text{ min} + 120\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$) 能够提高 7 系铝合金的抗 SCC 性能^[19, 38]。因此,针对不同系列铝合金,研究和开发抗海洋环境应力腐蚀的固溶时效多级热处理制度尤为关键。

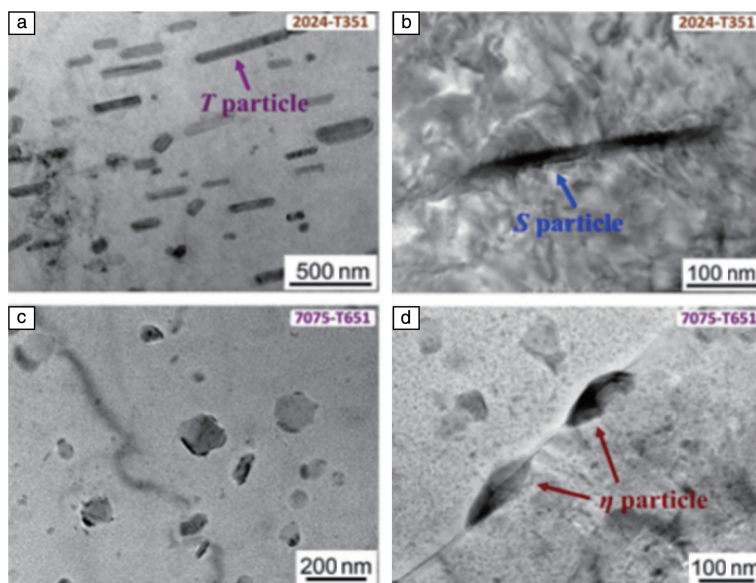


图 4 铝合金晶界分布的第二相的 TEM 照片^[42]

Fig. 4 TEM images of the second phase of grain boundary distribution in aluminum alloy^[42]

3.3 海洋环境因素

与其他材料一样,铝合金的 SCC 行为同样需要在特定的环境参数范围才会发生,其中包括温度、pH 值、离子种类和浓度等。航空工业用铝合金的使用极为普遍,作为结构件通常承受较大载荷,同时在飞行穿越海洋时会面临高湿度、侵蚀性离子(Cl^- , SO_4^{2-} 等)的腐蚀等危害,导致合金表面钝化膜破裂,发生局部腐蚀,产生应力-环境耦合 SCC 行为。因此,海洋环境对铝合金的 SCC 具有显著的威胁^[20, 35-42]。海洋环境分为海水环境和海洋大气环境,材料在不同环境中的 SCC 行为及机理也不相同。一般来说,铝合金在腐蚀过程中会产生 H_2 , 这将引发铝合金吸氢,进而增加其 SCC 敏感性。在海洋大气环境下铝合金的吸氢量高于海水环境,这就导致海洋大气环境中腐蚀诱导的 H 是 SCC 的主要原因,而应力、腐蚀和 H 的协同作用控制了海水环境中的伸长率损失^[42]。

对铝合金在海洋大气环境中的 SCC 行为研究表明,铝合金的 SCC 敏感性只有在潮湿环境中较为明显,而在

干燥的空气、氩气和氮气中均不显著。有学者通过 C 型环、单轴加载拉伸和预制裂纹 3 种实验研究了铝合金在工业、内陆和海洋环境中的 SCC 行为,发现海洋环境下铝合金的 SCC 敏感性最高。并且 2A12 铝合金要比 7A04 铝合金的 SCC 敏感性高^[21, 27-34]。Li 等研究了溶解氧对 7075 铝合金 SCC 行为的影响,发现其 SCC 敏感性随环境中氧溶解量的增加而升高,溶解氧也是海洋大气环境下铝合金发生应力腐蚀开裂的原因之一^[23]。在海洋大气环境中,铝合金表面形成的薄液膜是引起 SCC 的关键因素,尤其是在海洋大气环境中 NaCl 颗粒的析出和沉积,形成高 Cl^- 浓度薄液膜电解质层,促使 Cl^- 加速铝合金局部腐蚀,进而提高了铝合金 SCC 敏感性。Wang 等研究了 2024-T351 和 7075-T651 在模拟海水环境和薄液膜电解质层中的 SCC 行为,发现这 2 种高强铝合金在薄液膜电解质层中的腐蚀更严重,表现出更高的腐蚀产物覆盖率以及更严重的局部腐蚀。2024-T351 在薄液膜电解质层中的 SCC 敏感性高于模拟海水环境,7075-T651 反之,导致这

一规律的原因在于 2024-T351 在腐蚀过程中的吸氢量高于 7075-T651^[42]。另外, 铝合金在海洋大气下的裂纹萌生及扩展均朝向海洋方向, 这证实了“风脆”的现象^[22, 30]。

在近中性的海水环境中, Cl^- 导致样品局部腐蚀行为加剧, 产生的局部腐蚀位点很容易成为 SCC 裂纹萌生位点。Holroyd 等研究了 7017-T651 合金在 NaCl 溶液中的 SCC 裂纹局部溶液特点。发现其中的 Al^{3+} 通过水化反应生成 AlOH^{2+} , 进而再和 Cl^- 反应, 生成的 AlCl^{2+} 和 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}^+$ 进一步促进水化反应, 促进了裂纹的进一步扩展。并且生成的腐蚀产物会粘附在裂纹内壁, 加之应力作用, 导致裂纹尖端局部酸化, 进一步促进了氢原子的产生与扩展。以上研究结果证实了海水环境中铝合金 SCC 行为受应力、腐蚀和氢的协同作用的影响^[25]。

4 结 语

海洋环境中铝合金面临严苛的服役环境, 在服役过程中, 除了关注力学性能的提升外, 同样需要关注铝合金的应力腐蚀开裂(SCC)行为。根据目前的 SCC 理论, 海洋环境中铝合金 SCC 的机理主要围绕铝合金中添加的合金元素所形成的第二相作用、海洋环境中 Cl^- 的局部腐蚀催化作用展开讨论。但还需在具体应用过程中结合铝合金本身的性能特点及具体海洋服役环境, 如海洋大气、海水、工业海洋大气、特殊设备等, 对铝合金 SCC 行为展开研究论述。

参考文献 References

- [1] 周缤. 6082 铝合金应力腐蚀行为及机理研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.
ZHOU B. Stress Corrosion Behavior and Mechanism of 6082 Aluminum Alloy[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.
- [2] KRISHNAN M A, RAJA V S. Corrosion Science[J], 2019(152): 211–217.
- [3] LEE H, KIM Y, JEONG Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2012(55): 10–19.
- [4] ALEXOPOULOS N D, DALAKOURAS C J, SKARVELIS P, *et al.* Corrosion Science[J], 2012(55): 289–300.
- [5] ALEXOPOULOS N D, CHARALAMPIDOU C, SKARVELIS P, *et al.* Corrosion Science[J], 2017(121): 32–42.
- [6] TSAI T C, CHANG J C, CHUANG T H. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1997, 28(10): 2113–2121.
- [7] CHANG J C, CHUANG T H. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1999, 30(12): 3191–3199.
- [8] 李文婷. 高强铝合金应力腐蚀开裂过程中的电化学行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
LI W T. A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Engineering[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [9] CUI Z Y, LI X G, XIAO K, *et al.* Corrosion Science[J], 2013(76): 243–256.
- [10] PUIGGALI M, ZIELINSKI A. Corrosion Science[J], 1998, 40(4/5): 805–819.
- [11] HANG S, TODA H, SHIMIZU K, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 176(21): 96–108.
- [12] SHIMIZU K, TODA H, FUJIHARA H, *et al.* Engineering Fracture Mechanics[J], 2019, 216(16): 1–13.
- [13] DEJUN K, JINCHUN W. Corrosion Science[J], 2015(632): 286–290.
- [14] 李琳琳. 6×××系铝合金中第二相 Mg_2Si 的局部腐蚀机理研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
LI L L. Study on the Localized Corrosion Mechanism of the Second Phase Mg_2Si in 6××× Series Aluminum Alloys[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017.
- [15] KODETOVÁ V, VLACH M, KUDRNOVÁ H, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2021(145): 2991–3002.
- [16] SONG R, DIETZEL W, ZHANG B, *et al.* Acta Materialia[J], 2004(52): 4727–4743.
- [17] 杜爱华, 龙晋明, 裴和中. 中国腐蚀与防护学报[J], 2008(4): 251–256.
DU A H, LONG J M, PEI H Z. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J], 2008(4): 251–256.
- [18] RAO A, VASU V, GOVINDARAJU M, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2016, 26(6): 1447–1471.
- [19] KOSARI A, TICHELAAR F, VISSER P, *et al.* Corrosion Science[J], 2020(177): 108947.
- [20] 崔腾飞. 应力与环境因素耦合对铝合金耐久性能的影响[D]. 西安: 西北工业大学, 2017.
CUI T F. Effect of Stress and Galvanic Factors on the Durability of Aluminum Alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017.
- [21] BIRBILIS N, CAVANAUGH M K, BUCHHEIT R G. Corrosion Science[J], 2006(48): 4202–4215.
- [22] de BONFILS-LAHOVARY M L, LAFFONT L, BLANC C. Corrosion Science[J], 2017(119): 60–67.
- [23] LI M C, SEYEUX A, MARCUS P, *et al.* Corrosion Science[J], 2020(176): 109040.
- [24] MORETO J A, MARINO C, FILHO W, *et al.* Corrosion Science[J], 2014(84): 30–41.
- [25] KNIGHT S, POHL K, HOLROYD N, *et al.* Corrosion Science[J], 2015(98): 50–62.
- [26] XIE P, CHEN S Y, CHEN K H, *et al.* Corrosion Science[J], 2019(161): 108184.
- [27] RAO A U, VASU V, GOVINDARAJU M, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2016(26): 1447–1471.
- [28] 祁文娟. 7050 高强度铝合金氢致开裂机理研究[D]. 常州: 常州大

- 学, 2015.
- QI W J. A Study on Hydrogen-Induced Cracking Mechanism of 7050 High Strength Aluminum Alloy[D]. Changzhou: Changzhou University, 2015.
- [29] KRISHNAN M A, RAJA V S. Corrosion Science[J], 2019(152): 211-217.
- [30] LIU Z Y, HAO W K, WU W, *et al.* Corrosion Science[J], 2019(148): 388-396.
- [31] de BONFILS-LAHOVARY M L, JOSSE C, *et al.* Corrosion Science[J], 2019(148): 198-205.
- [32] MA H C, LIU Z Y, DU C W, *et al.* Corrosion Science[J], 2015(100): 627-641.
- [33] WU W, HAO W K, LIU Z Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2020(239): 117903.
- [34] 李宗雄. 7000 系铝合金应力腐蚀行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- LI Z X, The Stress Corrosion Cracking Behavior of 7000 Series Aluminum Alloy[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [35] 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 W, Study on the Influence of Impurity Element Si on the Exfoliation Corrosion and Stress Corrosion Cracking Behavior of 7075 Aluminum Alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [36] 唐农杰. 固溶与时效热处理制度对 7050 铝合金组织与性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- TANG N J, Effect of Solution and Aging Treatment on Microstructure and Properties of 7050 Aluminum Alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [37] DONATUS U, TERADA M, OSPINA C R, *et al.* Corrosion Science[J], 2018(131): 300-309.
- [38] 苏睿明. 喷射成形 7075 合金 RRA 处理工艺优化与合金时效机理研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015.
- SU R M. Optimizing on RRA Treatments and Study on Precipitation Kinetics of Spray Formed 7075 Alloy[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2015.
- [39] TIAN H Y, WANG X, CUI Z Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2018(144): 145-162.
- [40] STANNARD T J, WILLIAMS J J, SINGH S S, *et al.* Corrosion Science[J], 2018(138): 340-352.
- [41] 张正. 飞行器用铝合金大气腐蚀的电化学检测研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- ZHANG Z, Research on Electrochemical Detection for Atmospheric Corrosion of Aircraft Aluminum Alloy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [42] WANG L W, LIANG J M, LI H, *et al.* Corrosion Science[J], 2021(178): 109076.

(编辑 张雨明)