国防科技大学学报

关于高强度铝合金 LY12cz 应力

腐蚀开裂性能的研究

李杰 赵志东

提 要 本研究采用 DCB 试样测试研究了 LY12cz 铝合金在 3.5% NaCl、 他和 NaCl 及3.5% NaCl+混合缓蚀剂水溶液中应力腐蚀K₁scc 及 da/dt 值; 详细研究了 Cl⁻离子浓度及混合缓蚀剂 的 作 用机理。断口形 貌 分 析 表 明, LY12cz 铝合全在含 Cl⁻离子水溶液中应力腐蚀开 裂断口形 貌 主 要是沿晶断 裂,并具有岩石状沿晶断裂特征。上述混合缓蚀剂虽能改善其应力腐蚀开裂性 能,使其裂纹扩展速率显著降低,但不改变其断裂特征。

一、前 言

高强度铝合金具有很高的应力腐蚀开裂(SCC)倾向,在腐蚀性介质中,最容易产 生低应力腐蚀开裂。有人对美国及西欧四国的许多航空公司及研究部门 1960~1970年 发表的 3,000 多份断裂故障分析报告中有关主要航空结构材料的应力腐蚀断裂故障进行 了统计和分析。发现,高强度铝合金应力腐蚀断裂故障数量最多。而高强度铝合金应力 腐蚀断裂故障的 90% 又集中在 7079-T6、7075-T6、2024-T3、2024-T6 等几种 铝合 金。

当前,表征应力腐蚀开裂性能的 判据 通常有两种^{[1]、[3]}。一种是采用规定试验环 境下以光滑拉伸试样或 环状 试样测出临界应力 6scc 作为 判据;另一种 判据是 K₁scc 值。也就是利用预裂纹试样在指定的腐蚀介质中测出裂纹扩展速率 da/dt 与应力强度因 子 K_1 的关系,从中找出临界应力腐蚀强度因子 K₁scc 值。此因子一般对 应于 极低的 da/dt 值。对铝合 金 而 言, K₁scc 填值的测定方法在实验中尚未建立,通常是在裂纹 扩展达到极低的速率时,指定某一选定的扩展速率相对 应的 K_1 值为 K₁scc 值,称为铝 合金的表观 K₁scc 值。

近廿年来,建立在线弹性断裂力学基础上的预裂纹试样在应力腐蚀开裂研究中得到 了广泛的应用。原则上,测试断裂韧性的试样均可用于 SCC 研究中。但由于铝合金材

本文1984年12月17日收到

料具有强烈的晶界定向和 SCC 所取通道几乎完全为晶间,致使横向对应力腐蚀开裂特别敏感。又由于单悬臂梁方法测量材料短横向裂纹扩展速率较困难。故一般认为,在铝合金应力腐蚀开裂研究中,不宜采用单悬臂梁预裂纹试样,而采用双悬臂梁或拉伸预裂纹试样。

本文的目的在于采用 预 裂 纹 双 悬臂梁 (DCB) 试样 研究 LY12cz 铝合金在 3.5% NaCl、饱和 NaCl 及 3.5% NaCl+混合缓蚀剂水溶液中应力腐蚀开裂性能。

二、试验材料与方法

1. 材料

本研究所用材料为东北轻合金加工厂提供的 LY12 铝合金板材,厚度为 26mm.其 化学成分、热处理工艺规范及常规力学性能如表1 所示。

2. 试样设计

本研究所采用的预裂 纹 DCB 试 样 形 状及尺寸如图 1 所示。试样均 按 SL 方向截 取(如图 2),试样一端顶侧开有 V 形槽口,用两个螺釘对拧加载。这种试样的裂纹尖 端应力强度因子 K₁ 值在恒位移(总挠度)条件下,随裂纹扩展而降低,直至裂纹停止 扩展,K₁值不再变化。



图 1 DCB 试样形状及尺寸



图 2 DCB 试样截取方向示意图

化学成分	±	要成分	(%)		杂	质	不	大于	(%)	
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ni	其他	总和	
	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	0.5 0.5		0.3	0.1	0.1	1.50	
熱处理 工艺規范	500±5℃,水淬,自然时效。									
常規力学性能	δь kgf/mm	2	бо.2 kgf/mm ²		δ %			Kıc kgf/mm ²		
	44.00		29.00	19				120~		

表 1 LY12cz铝合金化学成分、热处理工艺规范及常规力学性能

3. 试验介质

为研究 LY12cz 铝合金在不同浓度的 NaCl 水溶液中应力腐蚀开 裂 性 能及缓蚀剂 在 3.5% NaCl 水溶液中的缓蚀作用,本研究采用了下述三种腐蚀介质:

- (1) 3.5%NaCl水溶液;
- (2) 饱和 NaCl 水溶液;
- (3) 3.5%NaCl 水溶液+混合缓蚀剂

 $(0.5\% \text{NaNO}_2 + 0.5\% \text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 0.5\% \text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7)$.

以上三种腐蚀介质均采用化学纯试剂溶于去离子水配制而成。

4. 试验方法

试样在读数显微鏡下测量其高度(2h)、宽度(b)和加载点槽口宽度后,用无水酒精 去油。把装上螺釘的试样夹在虎钳上,用扳手对拧两个螺釘加载,扳时用力要均匀一致。 待 V 型槽口尖端出现一定长度的引进预裂纹(约3~4mm)为止,然后测量其引进预裂 纹后的起始预裂纹长度(a₀)和相应的挠度值 V₀.

试样的螺釘端部及试样表面均用乙烯基防水油漆涂复,以防止电偶作用和因表面腐 蚀影响观察 SCC 裂纹扩展情况。

经上述处理后的试样,用点滴法或浸泡法向裂纹中注入腐蚀介质进行腐蚀试验。在 腐蚀过程中,可根据不同浓度的试验介质中应力腐蚀裂纹扩展速率选择合适的观测周期, 定期测量其裂纹长度,用以绘制裂纹扩展长度与时间关系曲线及 da/dt—K₁ 曲线。

将确认裂纹停止扩展的试样停止点滴或浸泡,并取出清洗、整理、烘干。然后将其 扳开,精确测量其裂纹长度,计算 K₁c和 K₁scc 值,并进行断口金相分析。

三、数 据 处 理

预裂纹 DCB 试样在 NaCl 水溶液中应力腐蚀前后K1值计算按下式进行[2]

$$K_{1} = \frac{VEh[3h(a+0.6h)^{2}+h^{3}]^{\frac{5}{2}}}{4[(a+0.6h)^{3}+h^{2}a]}$$

式中V一螺釘加载点两臂的总挠度(mm);

E-材料的弹性模量,一般铝合金取7200kgf/mm²;

h-试样的1/2高度;

a-从加载点(加载螺釘的中心线)量起的裂纹长度(mm)。

本试验确定,当裂纹扩展速率等于或低于 10^{-6} mm/sec 条件下的 K_1 值为LY12cz 铝 合金在 NaCl 水溶液中的 K_1 scc 值。

计算 $da/dt - K_1$ 曲线中 K_1 值的裂纹长 度 a, 一般取试 样两侧表面裂纹长度平均值, 即:

$$\bar{a} = \frac{1}{2} (a_1 + a_5)$$

当裂纹前缘近于圆弧时,计算 K_1 值时应取其有效裂纹 长度 $(a_{eff})_{eff}$

$$a_{eff} = \frac{1}{3} \left[2a_{max} + \frac{1}{2} (a_1 + a_5) \right]$$

式中 a_{max} 为试样扳开后的最大裂纹长度 a_{3} 值(如图3示), a_{1} 、 a_{5} 分別为试样两侧面表面裂纹长度。

四、试验结果及分析

表 2 LY12cz铝合金在各种腐蚀试验介质中应力腐蚀开裂试验数据

试样 编 号	试	验	介	质	<i>h</i> (mm)	<i>b</i> (mm)	<i>V</i> o (mm)	<i>a</i> 0 (mm)	SCC裂 纹长度 ā(mm)	K 1 scc值 (kgf/mm ³)	试 验 时 间 (小时)	备注
A 3 A 15 A 6	3.5%	(NaCl	水溶剂	Ę	12.55 12.54 12.51	24.47 24.50 24.52	1.08 0.88 1.02	24.05 22.03 24.05	32.91 30.96 35.61	85,93 77,10 85,82	699 899 899	
7 B 8 B 9 B	饱和NaCl水溶液			12.51 12.53 12.50	24.51 24.50 24.54	1.07 0.80 0.89	24.03 20.25 21.50	35.74 30.50 34.71	74.84 71.66 65,12	690 690 690		
C ₁₀ C ₁₂ C ₁₃	3.5 合级 0.5 Na2	KNaC) 独剂(0 KK2C1 B4O7)	l水溶液 .5%N raO↑+	₹+混 aNO2 •0.5%	12.52 12.52 12.52	24.54 24.50 24.50	0.88 0.90 0.93	22.50 22.50 23.05	26.03 27.37 26.54	99,57 94,61 98,98	699 699 699	



裂纹长度测量示意图

1. LY12cz 铝合金在 3.5% NaCl 水溶液中的应力腐蚀开裂性能

LY12cz铝合金在3.5% NaCl 水溶液中的 应力 腐蚀 开裂性能试验结果如表 2 所 示。图 4 及图 5 中的曲线 2 分别为LY12cz铝合金在 3.5%NaCl水溶液中的 a-t $\mathcal{L}_{da/dt} - K_{I}$ 曲线。由图可 看出,LY12cz 铝合金在含 Cl⁻ 离子水溶液中 应力腐蚀 开裂存在着一个不同程度的 "孕育期",且裂纹扩展速 率随裂纹尖端的 K1 值而变 化。在较低 K, 值下, 裂纹 扩展速率强烈地随 K1 值变 化,此称区域1.在该区 中,裂纹最终停止扩展的 K₁ 值为 K₁scc 值。由于高 强度铝合金应力腐蚀裂纹扩 展速率极低,在低K1值下, da/dt 值极小,达到裂纹最 终停止扩展的 K1 值需要相 当长的时间,有的材料高达 155 天左右。一般取 某一选 定的裂纹扩展速率相对应的 K₁ 值为 K₁scc 值。本研究 取裂纹扩展速率为 10⁻⁶mm /sec 时相应的K₁值为K₁sc_c 值。**试验数据**表明,在裂纹 扩展速率为 10⁻⁶mm/sec时, LY 12cz 铝合金在 3.5% NaCl水溶液中的K₁scc值约 为 82.93kgf/mm^{3/2},此为 表观Kiscc值。

在较高 K₁ 值下,裂纹 扩展速率将不依赖于K₁值, 曲线上出现一个平台,此称 区域I,又称 恒速 阶段。



57

图 4 LY12cz 铝合金在几种 NaCl 水溶液中的应力腐蚀a--- t 曲线 1 为饱和 NaCl 水溶液 2 为3.5% NaCl 水溶液 8 为3.5% NaCl 水溶液 + 混合缓蚀剂 (0.5% NaNO2 + 0.5% K2Cr2O7 + 0.5% Na2B4O7)



LY12cz 铝合金在 3.5%NaCl 水溶液中恒速阶段裂纹扩展速率为3.8×10⁻⁶mm/sec。至 于在更高 K₁值下,裂纹扩展速率严重地依赖于 K₁值,产生失稳快速扩展的区域 **I**曲线 段,本试验并未测得。这与资料^{[2][3]}介绍的对一般工业铝合金不存在 区 域 **I**的结果是 一致的。

2. 环境介质对 LY12cz 铝合金应力腐蚀开裂性能的影响

(1) Cl-离子浓度的影响

如表 2 及图 4 图 5 中曲线 1 所示, LY 12cz 铝合金在饱和 NaCl 水溶液中的K₁scc约 为 70kgf/mm^{3, 2},比 3.5% NaCl 水溶液中者低;而裂 纹 扩展 速率却比 3.5% NaCl 水 溶液中者显著增加,如在区域 I 中,裂纹扩展速率随 Cl⁻离子浓度增加而增加。但裂纹 扩展"孕育期"却明显缩短。试验数据表明,LY 12cz 铝合金在饱和 NaCl 水溶液中应 力腐蚀开裂恒速阶段(区域 I)的裂纹扩展速率约为 5.78×10⁻⁵mm/sec.这种Cl⁻离子 浓度对 LY 12cz 铝合金 da/dt—K₁曲线区域 I 裂 纹 扩展 速率的影响,和国外文献资 料中所报导的其他铝合金材料的规律是一致的。T.R.Beck[4]认为,应力腐蚀开裂da/dt 一K₁曲线中区域 I 的裂纹扩展速率受裂纹尖端 化 学反应速度的控制。而区域 I 的裂纹 扩展速率受腐蚀介质中敏感成分扩散过程的控制,由于扩散速度达到极限值,因而在一 定的K₁值范围內裂纹尖端反应速度保持恒定。即裂纹扩展速率保持恒定,da/dt—K₁曲 线上出现平台区域。也就是说,区域 I 的裂纹扩展速率主要受 Cl⁻离子扩散速度的控制。而在一 定的K₁值范围內裂纹尖端反应速度保持恒定。即裂纹扩展速率保持恒定,da/dt—K₁曲 线上出现平台区域。也就是说,区域 I 的裂纹扩展速率主要受 Cl⁻离子扩散速度的控制。而在Cl⁻离子次度,本体溶液中 Cl⁻离子浓度越大,极限扩散速度越大。因此,da/dt—K₁曲线区域 I 的裂纹扩展速率随本体溶液中 Cl⁻离子浓度增加而增加。

(2)缓蚀剂的影响

缓蚀剂对 LY12cz 铝合金在 3.5%NaCl 水溶液中应力腐蚀 开裂性能的影响如表 2 及图 4、图 5 中的曲线 3 所示。在 3.5%NaCl 水溶液中,由于混合缓蚀剂(0.5% NaNO₂+0.5%K₂Cr₂O₇+0.5%Na₂B₄O₇)的加入,提高了LY12cz铝合金应力腐蚀 临界 应力强度因子K₁scc值,即比无缓蚀剂的高 15kg/mm^{3,2} 左右,约为97.78kg/mm^{3,2}; 也显著延长了应力腐蚀裂纹扩展"孕育期";同时还使裂纹 扩展速率显著降低。与 3.5%NaCl 水溶液的相比,约降低一个数量级。在含混合缓蚀剂的 3.5%NaCl 水溶液 中,恒速阶段裂纹扩展速率约为 3.8×10^{-7} mm/sec.

3. 断口形貌分析

LY12cz 铝合金在上述三种腐蚀介质中应力腐蚀开裂断口形貌如图 6、7、8 所示。 图 6 为 LY12cz 铝合金应力腐蚀开裂宏观断 口形貌。由图可看出, LY12cz 铝合金在含 Cl⁻离子水溶液中及带混合缓蚀剂的 Cl⁻离子水溶液中应力腐蚀开裂 宏观 断口一般呈现 脆性断裂特征, 沒有宏观的塑性变形痕迹。在 3.5% NaCl 及饱和 NaCl 水 溶 液中, 应 力腐蚀开裂区均较大, 且以饱和 NaCl 水溶液中的最大。在应力腐蚀区和预裂纹区表面 有腐蚀痕迹并残存大量腐蚀产物。在含混合缓蚀剂的 3.5% NaCl 水 溶 液中, 应力腐蚀 开裂区较小, 在应力腐蚀区和预裂纹区表面有微量腐蚀痕迹, 很少残留有腐蚀产物。

图 7、8、9 为应力腐蚀开裂断口微观电子扫描形貌。由图 7 可看出, LY12cz 铝合 金在含 Cl⁻ 离子水溶液中及带混合缓蚀剂的 Cl⁻ 离子水溶液中的 应力腐 蚀开 裂是从疲





图 7 在 3.5% NaCl 水溶液中 LY12cz 铝合金应力腐蚀开裂区断口形貌

× 500



图 8 LY12cz 铝合金快断 区町口形貌 ×1000

图 9 LY12cz 铝合金应力腐蚀开裂区与 快断区交界处断口形貌 × 500

劳裂纹终端开始沿品界扩展的,形成沿品断裂并具有岩石状的沿晶断裂特征。裂纹扩展 是空间的,因而可以看到与断面垂直的沿晶裂纹,宏观现象是裂纹分叉很明显。断口表 面的白色物质为腐蚀产物。

图 8 为 L Y 12 cz 铝合金应力腐蚀快断区(即机械开裂区)电子扫描形貌。断口呈韧 窝状,且韧窝中心有明显的第二相硬质点存在。这说明第二相硬质点是形成韧窝的裂纹 源,即韧窝起源于第二相硬质点本身或界面处的破裂。

图 9 为应力腐蚀开裂区与快断区交界处的电子扫描形貌。由图可看出,从应力腐蚀 开裂区向快断区过渡时,沿晶开裂裂纹逐渐减少、变细、消失,韧窝逐渐增多。这说明 LY12cz 铝合金的断裂是韧性断裂。

五、讨 论

1. 在 3.5% NaCl 水溶液中混合缓蚀剂的作用机理。

缓蚀剂按其对电化学腐蚀电极过程所发生的主要作用可分为阳极缓蚀剂、阴极缓蚀 剂、和混合型缓蚀剂三大类。其中,混合型缓蚀剂是一种较优良的缓蚀剂。它的作用比 其中任何一种缓蚀剂单独作用更显著,效果更优良^[5]。本研究所采用的混合缓蚀剂在 腐蚀介质中,既能抑制阳极过程又能抑制 阴极 过程,产生所谓"协同效应"。其中 K₂Cr₂O₇和 NaNO₂ 均是有效的强氧化性缓蚀剂。它们的主要作用 是 在裂 纹尖端表面 形成钝化膜保护层和降低裂纹尖端区氢离子浓度^[6]。众所周知,在裂 纹 尖 端 区由于电 化学腐蚀阳极反应作用,将生成大量的 Al⁺⁺⁺ 离子(当然也可能有 Mg⁺⁺离子),它们 遇水就产生下列水解反应: 2Al⁺⁺⁺+3H₂O₊Al₂O₃+6H⁺.但由于存在 Cr₂O₇⁻⁻及 NO₂⁻离子,还会产生如下反应:

 $2\mathrm{Al} + \mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{7}^{--} + 2\mathrm{H}^{+} \longrightarrow \mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$

 $2A1 + NO_2^- + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + OH^- + NH_3$

在裂纹尖端区形成一层致密的氧化物型钝化膜。这种 由 Al₂O₃ 和 Cr₂O₈ 组 成 的钝化膜 具有良好的保护作用,而且使腐蚀电位移向正区。另外,又由于 NO₂⁻ 离子的 存在及其 反应产物 NH₃的出现,将与 H⁺ 离子作用。即 NH₃ + H⁺ ---> NH₄⁺,将 消耗部分 H⁺离 子。即使溶液中的 Cl⁻ 离子会破坏裂纹尖端区的保护膜,通过金属离子的水 解 作 用 使 PH 值降低,但由于上述作用,将防止 PH 值及腐蚀电位落在氢析出线以下,从而防止 了由于氢脆造成的破裂。

混合缓蚀剂中的 Na₂B₄O₇ 也是一种优良的缓蚀剂,它的主要 作 用 在于抑制腐蚀介 质中的氢离子(H⁺)浓度,促进极化作用,从而达到抑制应力腐蚀开裂的目的。

2. 关于 LY12cz 铝合金应力腐蚀开裂机理的推断。

LY12cz 高强度硬 铝 合 金 属 A1—Cu—Mg—Mn 系合金,淬火时效后的主要强化 相为 S(Al₂CuMg) 相及少量 θ(CuAl₂) 相,它们沿晶界发 生不均匀 沉淀析出时,晶界 出现含 Cu 较低的贫化带,且原子排列紊乱和含有大量杂质原子。在腐蚀介质和一定拉 应力作用下,该区电极电位较低,成为阳极。加之,阳极区(晶粒边沿)面积小,电流 密度高,遭到强烈腐蚀,故成为应力腐蚀裂纹扩展的主要通道。还有资料认为[7],应力 腐蚀裂纹起源于位向差较大和晶界能较高的大角度晶界上,这种大角度晶界大致垂直于 外应力,在腐蚀介质和外应力作用下,首先受到浸蚀和在浸蚀形成的缺口处造成应力集 中,使缺口处根部的保护膜遭到破坏,并成为电化学腐蚀电池的阳极,保护膜未破坏区 域为阴极,而且是一个大阴极,由于电化学腐蚀的作用,裂纹沿晶界扩展,造成了沿晶 应力腐蚀裂纹。故 LY12cz 铝合金在 NaCI 水溶液中应力腐蚀开裂断口形貌主要呈沿晶 断裂特征。

六、结 论

 LY12cz 铝合金在 3.5%NaCl、饱和 NaCl 及3.5%NaCl+混合缓蚀剂(0.5% NaNO₂+0.5%K₂Cr₂O₇+0.5%Na₂B₄O₇)的水溶液中应力腐蚀K₁scc 值分 別为 82.93 kgf/mm^{3,2}、70kgf/mm^{3,2}及 97.78kgf/mm^{3,2};裂纹扩展速率(恒速阶段的)da/dt值 分別为 3.80×10⁻⁶mm/sec、5.78×10⁻⁶mm/sec 及 3.80×10⁻⁷mm/sec.

 混合 缓 蚀 剂 (0.5%NaNO₂+0.5%K₂Cr₂O₇+0.5%Na₂B₄O₇) 在 3.5%NaCl 水溶液中对 LY12cz 铝合金应力 腐 蚀 开裂的缓蚀作用较显著。其中,尤以 NaNO₂ 和 Na₂B₄O₇ 效果最明显。在混合缓蚀剂的 缓蚀作用下,LY12cz 铝 合金 应力腐 蚀开裂裂 纹扩展速率降低约一个数量级,而K₁scc 值提高约 15kgf/mm^{3,2}.

3. LY12cz 铝合金在含 Cl⁻ 离子水溶液中(包括含混合缓蚀剂的)应力腐蚀开裂 断口形貌主要呈沿晶断裂,并具有岩石状的沿晶断裂特征。混合缓蚀剂虽能改善LY12cz 铝合金应力腐蚀性能,但不改变其断裂特性。

参考文献

- [1] 童乙青,关于高强度铝合金应力腐蚀开裂问题,断裂,1978,1,P1-24.
- [2] J.C.Scully, The Theory of Stress-Corrosion Cracking in Alloys, Published 1971 by NATO Scientific Affairs Division, Brussels, P289~327. (英)
- [3] B.F.Brown, Stress Corrosion Cracking in High Strength Steels and in Titanium and Aluminum Alloys, Published 1972 by NRL, Washington, P159~196. (英)
- [4] T.R.Beck, Electrochemical Models for SCC of Titanium, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Published 1971 by NATO Scientific Affairs Division, Brussel, P64~83. (英)
- [5] 曾兆民,协同缓蚀剂,腐蚀与防护,1983,2,P32~34.
- [6] V,S.Agrwala and J.J.Deluccia, New Inhibitors for Crack Arrestment in Corrosion Fatigue of High Strength Steels, Corrosion-NACE, VOL.36, NO.4, April, 1980, P208~212. (英)
- [7] 胡世炎,破断故障金相分析,国防工业出版社出版,1979, P297~298,

A Study of Stress Corrosion Cracking in High Strength Aluminum Alloys LY12cz

Li Jie Zhao Zhidao

Abstract

The stress corrosion cracking threshould stress intensity K_1 scc and the rate of crack propagation da/dt of aluminum alloys LY12cz in the 3.5% NaCl aqueous solution, in saturated NaCl aqueous solution and in 3.5% NaCl aqueous solution of the containing combinated inhibitor are measured and studied by DCB specimen in this paper, the effect of Cl⁻ concentration and the combinated inhibitor have been analyzed in details. Through scanning electron microscopic fractography, it is shown that the fracture aspects of stress corrosion crack of aluminum alloys LY12cz in contained Cl⁻ aqueous solution is a intergranular crack and the fracture feature is that of stone. Although the properties of stress corrosion cracking can be improved so as to decrease the rate of crack propagation abviously by the above mentioned combinated inhibitor, it can not be changed for the fracture feature.