

7075 铝合金的力学与电化学交互作用

Interaction Between Mechanics and Electrochemistry of 7075 Aluminum Alloy

刘继华¹, 李 荻², 刘培英², 郭宝兰²

(1 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 200336;

2 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

LIU Ji-hua^{1,2}, LI Di², LIU Pei-ying², GUO Bao-lan²

(1 School of Materials Engineering, Shanghai University of
Engineering Science, Shanghai 200336, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 用慢应变速率拉伸 (SSRT) 技术研究了 7075 铝合金在应力腐蚀过程中的力学与电化学交互作用。结果表明, 外加极化会提高 7075 铝合金的应力腐蚀敏感性, 这种通过极化而改变铝合金表面电化学反应从而影响断裂应力的现象是一种电化学-力学效应。然而, 对于不同热处理状态的 7075 铝合金, 外加极化对敏感性的影响程度不同。增加拉伸应力, 7075-RRA 铝合金的阳极极化曲线略向正移, 滞后环面积扩大, 但并不显著。这种拉伸应力对极化曲线的影响是一种力学-电化学效应, 有利于应力腐蚀裂纹的扩展。铝合金在应力腐蚀过程中的电化学作用和力学作用是交互的, 彼此促进的。

关键词: 7075 铝合金; 慢应变速率拉伸; 电化学-力学效应; 应力腐蚀; 力学-电化学效应

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 02-0030-04

Abstract: The interaction between mechanics and electrochemistry during the stress corrosion cracking (SCC) of 7075 aluminum alloy was studied using slow strain rate tension (SSRT) technique. The experimental results show that the SCC susceptibility of 7075 aluminum alloy would increase in anodic or cathode polarization, even under the weak polarization. This phenomenon is called as the electrochemistry-mechanics effect. However, the extent of increase was different among the alloys with various heat treatment states. For example, electrode polarization had weaker effect on SCC of 7075-RRA and 7075-T 7351 alloys than on SCC of 7075-T 6 alloy. With the increase of stress, the polarization curve of 7075-RRA alloy slightly moved to positive direction and the areas of reverse circle increased. This phenomenon is called as the mechanics-electrochemistry effect, which strengthened in defects and facilitated the SCC susceptibility. During the SCC of aluminum alloy, the both effects, electrochemistry-mechanics effect and mechanics-electrochemistry effect, were interacted and accelerated to each other.

Key words: 7075 aluminum alloy; slow strain rate tension; electrochemistry-mechanics effect; stress corrosion; mechanics-electrochemistry effect

7075 铝合金具有高强度和低密度, 是航空航天器件的优良结构材料之一。但 7075 铝合金具有应力腐蚀敏感性, 而且, 对于任何结构材料都必须考虑其强度、韧性, 特别是耐应力腐蚀性^[1-3]。

在应力腐蚀过程中, 总是存在或大或小的应力和电化学反应, 因此研究力学与电化学之间的交互作用及其对应力腐蚀的影响对深入研究应力腐蚀机理是十分必要的。本工作通过测试不同热处理状态 7075 铝合金在不同恒电位极化条件下的应力腐蚀行为以

及不同应力条件下的极化曲线, 研究了 7075 铝合金应力腐蚀过程中的力学与电化学作用的相互影响, 初步探讨了该合金的应力腐蚀机制。

1 材料及实验

1.1 材料及热处理

实验用材料为 76mm 厚的 7075 铝合金板材。其化学组分 (质量分数/%) 为: 5.85Zn, 2.57Mg,

1. 50Cu, 0.16Fe, 0.06Si, 0.05Mn, 0.21Cr, 0.02Ti, 其余为 Al。

7075 铝合金的供货热处理状态为 T7351。时效效 T6 热处理: 先将 7075-T7351 在 465 °C 固溶 30min, 用冷水淬火, 然后在 120 °C 时效 24h, 再空冷。回归再时效 (RRA) 热处理: 将 7075-T6 在 203 °C 回归 10min, 然后在 120 °C 时效 24h, 空冷。

1.2 慢应变速率拉伸实验

用工作段标距长 20mm、直径 4mm 的圆矩形试样进行 SSRT 测试。试样取样方向为短横 (S-T) 向。试样用 1200# 砂纸打磨, 然后用丙酮清洗, 再用蒸馏水清洗并吹干, 用氯丁橡胶封闭非工作段表面。安装好试样后施加约 150N 的预加载荷以消除减速齿轮、夹具等的间隙。用记录仪记录整个应力腐蚀拉伸断裂过程。拉伸应变速率为 $9.68 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。实验所用的介质环境为干燥空气和 3.5% (质量分数, 下同) NaCl 溶液。测试时, 试液温度为 35 ± 1 °C。

2 结果与讨论

2.1 极化电位对应力腐蚀行为的影响

选取了自腐蚀电位和 5 个有代表性的阴极极化电位与阳极极化电位, 即 -1200, -800, -765, -735, -720mV, 分别在上述恒极化电位条件下进行应力腐蚀研究。

7075-T6, RRA 和 T7351 三种热处理状态合金, 在上述恒极化电位以及自腐蚀电位条件下的应力腐蚀指数如图 1 所示。图 1 中曲线 a, b, c 分别为 T6, RRA, T7351 三种热处理状态 7075 铝合金 SSRT 拉伸时的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 与自腐蚀电位波动范围之间的关系曲线, 其余曲线则是应力腐蚀指数 I_{SSRT} 与极化电位之间的关系曲线。

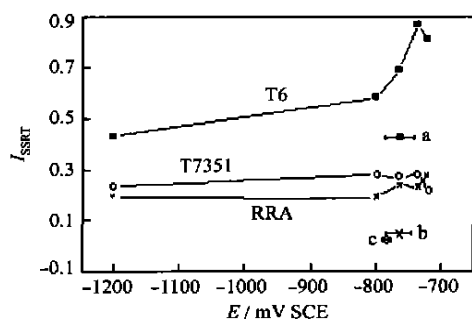


图 1 7075 铝合金在自腐蚀电位和不同恒极化电位下的应力腐蚀指数

Fig. 1 Stress corrosion factors I_{SSRT} of 7075 at OCP and applied potentials

从图 1 可以更清楚地看出, 无论哪一种热处理状

态的 7075 铝合金, 在 3.5% NaCl 溶液中的极化电位条件下进行 SSRT 拉伸所得到的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 均明显高于自腐蚀电位条件下 SSRT 拉伸所得到的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 。

不论对于哪一种热处理状态的 7075 铝合金, 阴极极化所导致的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 增加幅度总体上均小于阳极极化对应力腐蚀的增加幅度; 在阴极极化区域, 随着阴极极化的增强, 7075-T6 铝合金的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值缓慢降低并趋近于自腐蚀电位下的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值, 而另外两种热处理状态铝合金的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值几乎没有变化; 在阳极极化区域, 应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值随着阳极极化电位的正移而增大, 但当极化电位正于 -735mV 时, 7075-T6 和 7075-T7351 两种状态铝合金都出现应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值降低的现象, 由于没有进行更正极化电位条件下的应力腐蚀实验, 因此, 尚不能肯定在更正的极化电位条件下, 合金的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值是否会继续下降或出现波动现象。

上述结果表明, 阴极极化对 7075 铝合金应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值的影响比较简单, 可能是因为此时只有氢效应成为应力腐蚀敏感性的主要影响因素, 其影响的显著程度则主要取决于合金微观结构对氢效应的敏感程度。当阳极极化时, 合金的应力腐蚀敏感性同时受金属的阳极溶解和氢效应的影响, 但以阳极溶解为主。应力腐蚀过程中阳极溶解的影响比较复杂, 在应力腐蚀裂纹内, 裂尖 (或蚀孔底部) 形状和阳极溶解这两个因素既可能促进应力腐蚀裂纹的扩展, 又可能因较强的阳极腐蚀溶解而使裂尖拓宽, 平滑的裂尖难以形成应力集中, 因此减缓甚至抑制裂纹扩展, 所以, 合金的应力腐蚀指数 I_{SSRT} 值并不随阳极极化电位的正移而单调地增加。

从上述分析可知, 与自腐蚀条件相比, 外加极化都将提高 7075 铝合金的应力腐蚀敏感性, 即使在弱极化情况下也能显著提高合金的应力腐蚀敏感性, 因此, 采用外加极化的方法保护合金免遭应力腐蚀是危险的, 研制新型缓蚀剂或先进的表面处理方法将是避免铝合金应力腐蚀的合理途径。对于不同热处理状态 7075 铝合金, 外加极化电位对应力腐蚀敏感性的影响程度不同是因为合金本身的微观结构存在差异。

2.2 应力对极化曲线的影响

以 7075-RRA 铝合金作为研究对象, 实验用试样为圆棒形, 工作段标距长 20mm, 直径 4mm。腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 测试时介质温度为 35 °C。用动电位扫描法测试铝合金试样加载到一定应力时的极化曲线。扫描速度为 10mV/min, 回扫电流密度为 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

通过手动快速加载, 7075-RRA 铝合金在无应力,

93 MPa 拉伸应力和 233 MPa 拉伸应力状态下的动电位扫描阳极极化曲线如图 2 所示。尽管极化曲线的变化不太显著,但可以观察到,随着拉伸应力的增加,7075-RRA 铝合金的阳极极化曲线有正向偏移的趋势,且其钝化膜的破裂电位略有提高。

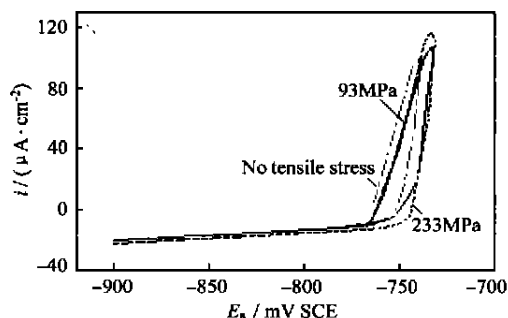


图 2 7075-RRA 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中不同拉伸应力时的动电位扫描极化曲线

Fig. 2 Cyclic potentiodynamic polarization curves of AA7075-RRA at various stress in 3.5% NaCl solution

从图 2 中还可观察到,拉伸应力增加时,滞后环的面积趋于增大,表明点蚀扩展程度增大,有利于应力腐蚀裂纹的扩展。由此可见,拉应力的增加会使 7075 铝合金的破裂电位和滞后环面积增大,点蚀萌生敏感性减小,而蚀点是腐蚀(电化学作用)导致的裂纹源,因此,这可能对 SCC 裂纹萌生有抑制作用;较大的滞后环面积说明一旦发生蚀孔就易于扩展,故有利于裂纹扩展,而且蚀孔闭塞区内 pH 值下降会增加氢的析出,也有利于促进裂纹的扩展。

对于 7075-RRA 铝合金,拉伸应力对极化动力学曲线的影响是显而易见的,可以把这种影响称为力学-电化学作用。力学-电化学腐蚀的作用在铝合金表面上缺陷及裂纹等各种应力集中的区域会得到加强,将引起腐蚀的不均匀性并强化局部腐蚀,其主要特征是腐蚀过程主要集中在应力腐蚀裂纹尖端,提高腐蚀裂纹扩展速度。

从上述实验结果的分析可以得出如下规律:外加应力使 7075-RRA 铝合金的阳极极化曲线略微正移并使其滞后环面积略有增大,表明外加应力对 7075-RRA 铝合金的电化学腐蚀过程有一定影响,但这种影响并不显著。这种拉伸应力对极化曲线的影响是一种力学-电化学效应,虽然很弱,但有可能在铝合金的缺陷及裂纹等各种应力集中区域会得到加强,并强化应力腐蚀裂纹尖端的局部腐蚀,从而提高腐蚀裂纹扩展速度。

2.3 应力腐蚀过程中的力学-电化学交互作用

上述实验结果表明外加极化提高了 7075 铝合金的应力腐蚀敏感性。由此可推测,阴极极化时铝合金

的氢渗透和裂纹生长速度增加,氢脆可能是主要的。阳极极化时铝合金的应力腐蚀敏感性显著增加,是因为极化促进了 7075 铝合金的点蚀和阳极溶解;同时腐蚀产物水解生成的沉淀造成裂纹堵塞而形成的闭塞电池使裂纹中的酸度增加,于是促进了腐蚀微电池中的阴极析氢反应($H^+ + e^- \rightarrow H$)的产生。由此可见,阳极极化时 7075 铝合金应力腐蚀敏感性的增加是由于腐蚀和氢效应得到同时加强的结果。

在应力腐蚀过程中^[4],铝合金的溶解过程是一种化学-力学效应。即合金表面发生电化学反应时,最初形成单原子深度的二维溶解核心,随后沿结晶面发生原子层的腐蚀,通过连续重复分层溶解过程,使单原子台阶迁移而导致固态晶体溶解,出现向表面移动的附加位错流,原子间的键合被软化和“松动”,引起显微应力松弛,导致全位错运动,于是促进了合金的断裂。在化学-力学效应条件下,由于表面层位错达到饱和,表面层以化学溶解的速率被腐蚀,表面的不均匀溶解会形成单原子台阶这种新位错源。在一般腐蚀速率下,一个单原子的腐蚀需要数秒或更长时间,而位错过程则是以近音速完成的。

从本实验结果可知,7075 铝合金的力学-电化学效应确实存在,利用物理化学基础知识可从理论上进一步理解合金的力学-电化学效应。

化学反应属于热活化过程,拉应力能破坏化学键,因此对化学反应产生去活化作用,化学反应的活化能减小与拉应力呈线性关系,力学-化学反应的速率仅仅取决于反应物质的化学位变化。对于固体材料,其化学位变化 $\Delta\mu$ 与应力变化 ΔP 的线性关系可用以下公式表述:

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP = V_0 \Delta P \quad (1)$$

设 $\mu_{\Delta P=0}$ 为不存在拉应力时的化学位,则上式可写成:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\Delta P=0} + \Delta PV = \mu_0 + RT \ln a + \Delta PV \\ &= \mu_0 + RT \ln \bar{a} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: μ_0 为标准状态下物质的化学位; a 为热力学活度; \bar{a} 为力学-化学活度。

当拉应力增加时, ΔP 为负值,其力学化学活度 \bar{a} 将下降,化学位 μ 也会随之下降,即 $\Delta\mu$ 也是负值。对于一个金属电化学体系而言,若力学因素和电的因素同时作用于一个金属电极系统,则应用电化学位变化 $\Delta\bar{\mu}$ 来讨论拉应力对电化学反应的影响,金属离子的电化学位 $\bar{\mu}$ 的表达式为:

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \mu^0 + RT \ln a + \Delta PV + zF\varphi \\ &= \mu_0 + RT \ln \bar{a} \end{aligned} \quad (3)$$

式中: z 为离子价数; F 为法拉第常数; φ 为体系的电

位; $\bar{\mu}$ 为离子的力学-电化学活度。

由于金属的电化学位是由金属离子电化学位和自由电子电化学位组成的, 虽然金属在形变过程中自由电子会从压缩变形区向拉伸变形区流动^[4], 产生电子电化学位差, 但这种能量变化只占金属电化学位的一小部分, 因此, 金属的电化学位主要取决于金属离子化学位。由公式 (1) - (3) 可知, 电化学反应的活化能的减小与拉应力的增加呈线性关系, 即力学-电化学反应速率随拉应力的增加而增大, 这就从能量的观点说明了为什么外加应力会在一定程度上加速应力腐蚀裂纹的扩展。

总之, 7075 铝合金的电化学作用和力学作用是交互的, 彼此促进的, 因为电化学-力学效应在分层溶解过程中, 表面的不均匀溶解会形成单原子台阶这种新位错源, 这种新的位错将使合金的力学-电化学活性增大, 而力学-电化学溶解速率的增加又使电化学-力学活性得到加强, 这种在腐蚀介质中电化学-力学破坏的自催化机理, 取决于两种效应交互作用的程度。

3 结论

(1) 外加阳极极化和阴极极化都将增加 7075 铝合金的应力腐蚀敏感性, 即使在弱极化情况下也能显著增加合金的应力腐蚀敏感性, 因此, 采用外加极化的方法保护合金免遭应力腐蚀是危险的。这种通过极化而改变铝合金表面电化学反应从而影响断裂应力的现象是一种电化学-力学效应。

(2) 外加极化对于不同热处理状态 7075 铝合金应力腐蚀的影响规律基本相同, 即极化电位正向移动时应力腐蚀敏感性增加, 但是, 不同热处理状态的 7075 铝合金, 其应力腐蚀敏感性增加的程度不同。电极极化对 T6 状态合金的 SCC 敏感性的影响显著, 而对 RRA 和 T7351 状态合金的影响较轻微。

(3) 随着拉伸应力的增加, 7075-RRA 铝合金的阳极极化曲线略向正移, 滞后环面积扩大, 但并不显著。这种拉伸应力对极化曲线的影响是一种力学-电化学效应, 有利于应力腐蚀裂纹的扩展。力学-电化学效应在铝合金的缺陷及裂纹等各种应力集中区域会得到加强, 并强化应力腐蚀裂纹尖端的局部腐蚀, 从而提高腐蚀裂纹扩展速度。

(4) 铝合金在应力腐蚀过程中的电化学作用和力学作用是交互的, 彼此促进的, 因为电化学-力学效应形成的腐蚀通道和新位错会使合金的力学-电化学活性增大; 而电化学位的变化正比于拉应力的变化, 即 $\Delta\bar{\mu} = \Delta P$, 当拉应力增加时, ΔP 为负值, 则 $\Delta\bar{\mu}$ 也是负值, 电化学位 $\bar{\mu}$ 的下降意味着电化学反应的活化能的减小, 因此, 力学-电化学效应将导致电化学溶解速

率增加, 从而使电化学-力学活性得到加强。

参考文献

- [1] FLECK P, CALLEROS D, MADSEN M, et al. Retrogression and reaging of 7075 T6 aluminum alloy [A]. Mater Sci Forum [C]. Switzerland: 2000. Trans Tech Publications, 2000. 649-654.
- [2] TSAI T C, CHANG J C, CHUANG T H. Stress corrosion cracking of superplastically formed 7475 aluminum alloy [J]. Metall Mater Trans A, 1996, 28A (10): 2113-2121.
- [3] UGUZ A, MARTIN J W. The effect of retrogression and re-aging on the ductile fracture toughness of Al-Zn-Mg alloys containing different dispersoid phases [J]. J Mater Sci, 1995, 30 (5): 5923-5926.
- [4] 古特曼. 金属力学化学与腐蚀防护 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1-172.

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-09-17

作者简介: 刘继华 (1969-), 男, 讲师, 博士, 现从事材料腐蚀及表面处理研究, 联系地址: 上海工程技术大学材料工程学院 (200336)。

* * * * *

(上接第 29 页)

实时监测梁构件的受力状态和变形及预警点。

(3) 经过理论计算与实验对比证明, 由理论计算建立的混凝土开裂预警值、极限荷载预警值和刚度预警值可较准确地反映实际状态。

参考文献

- [1] 毛超照, 赵斌元, 沈大荣, 等. 水泥基碳纤维复合材料压能性研究 [J]. 复合材料学报, 1996, 13 (4): 8-11.
- [2] 毛超照, 杨元霞, 李卓球, 等. 碳纤维增强水泥压敏性影响因素的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25 (6): 734-737.
- [3] 叶青, 胡国君. 水泥基复合材料的研究与开发 [J]. 材料科学与工程, 1995, (6): 28-32.
- [4] WEN Si-hai. Carbon fiber-reinforced cement as a thermistor [J]. Cement and Concrete Research, 1999, (26): 961-965.
- [5] 陈兵, 姚武, 吴科如, 等. 受压荷载下碳纤维水泥基复合材料机敏性研究 [J]. 建筑材料学报, 2002, 5 (2): 109-113.
- [6] 陈兵, 吴科如, 姚武, 等. 纤维增强混凝土导电性能的研究与应用 [J]. 混凝土, 2002, (7): 23-26.
- [7] 赵国藩, 彭少昆, 黄承逵. 钢纤维混凝土结构 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [8] 王秀峰, 王玉兰, 金志浩. 短纤维复合材料强度的体视学分析 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (4): 476-481.

基金项目: 黑龙江省科技厅资助 (GCOIA2180)

收稿日期: 2004-05-11; 修订日期: 2004-11-20

作者简介: 黄龙男 (1960-), 男, 副教授, 主要从事复合材料研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 (150001)。