

微量 Mn、Cu、Ti 对 AlZnMg 合金 预渗氢试样应力腐蚀特点的影响^①

茹红强 孙贵经 林肇琦

(东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110006)

摘 要

研究了微量添加元素 Mn、Cu、Ti 对 AlZnMg 合金阴极预渗氢试样的应力腐蚀寿命、截面缩减率和断口形貌的影响。结果表明, 预渗氢使合金的应力腐蚀敏感性明显增加, 微量添加元素均能改善合金的应力腐蚀性能, 其中 Ti 的作用最大, Cu 次之, Mn 的作用最小。微量元素的影响可通过它们与合金中氢的交互作用来解释。

关键词: 预渗氢 应力腐蚀 AlZnMg 合金

AlZnMg 合金对应力腐蚀开裂(SCC)较为敏感。最近的研究结果表明^[1, 2], AlZnMg 合金在含水或潮湿环境中长时间暴露, 塑性即会降低, 并产生脆性沿晶开裂。在 SCC 试验之前进行阴极预渗氢, AlZnMg 合金的应力腐蚀寿命(SCL)会降低^[3, 4]。这就充分肯定了氢在铝合金 SCC 过程中的重要作用。微量元素对改善铝合金的应力腐蚀性能和氢脆(HE)现象具有明显的效果^[5-9], 但这些工作主要是单独研究微量元素对 SCC 或对 HE 的影响。系统地研究微量元素对预渗氢合金试样应力腐蚀的影响, 对于阐明铝合金应力腐蚀的氢脆机理以及微量元素的作用机理将具有重要的意义。本文继研究 Zr、Cr 对预渗氢 AlZnMg 合金 SCC 特点影响^[4]之后, 进一步研究了微量元素 Mn、Cu 和 Ti 对预渗氢 AlZnMg 合金应力腐蚀特点的影响。

1 实验用材料及实验方法

实验用合金用石墨坩埚电阻炉熔炼, 铸锭(30 mm×200 mm×250 mm)在 465 ℃, 24 h 均

匀化退火后, 切头铣面, 经热轧和中间退火, 最后冷轧成 1.2 mm 厚板材。合金成分如表 1 所示。

表 1 实验用合金成分的分析结果(wt.-%)

合金	Zn	Mg	Mn	Cu	Ti	Fe	Si	Al
No. 1	5.10	1.79	—	—	—	0.08	0.11	余量
No. 2	5.05	1.73	0.26	—	—	0.10	0.12	余量
No. 3	4.81	1.77	—	0.26	—	0.11	0.13	余量
No. 4	4.95	1.75	—	—	0.21	0.10	0.10	余量

板状拉应力腐蚀试样取自横向, 标距为 $l_0 = 30$ mm, 试样的热处理制度为: 470 ℃, 30 min 固溶处理(硝盐炉), 冷水淬火, 然后进行峰值时效处理(T6, 120 ℃, 48 h), 以得到对 SCC 最敏感的组织状态。

热处理后的试样先在硫酸水溶液中进行阴极渗氢, 电流密度为 20 mA/cm², 通过改变渗氢时间来控制试样中的氢渗入量。预渗氢后的试样在 5%NaCl 水溶液中进行恒载拉伸 SCC 试验, 应力 $\sigma_v = 0.95 \sigma_{0.2}$, 温度为 30 ℃。

试样中的氢含量用真空热扩散萃取法和气相色谱仪分析。用 Philips-EM400T 电镜观察组

① 收稿日期: 1993 年 7 月 17 日; 修回日期: 1993 年 10 月 15 日

织,用SEM-505扫描电镜分析断口形貌。

2 实验结果

2.1 微量元素对合金氢渗入量的影响

微量元素对合金氢渗入量的影响如图1所示。由图可知,Mn、Ti对合金的氢渗入量有促进作用,且Mn的作用比Ti大,特别是渗氢时间超过8h后,Mn的作用更明显,Cu略有抑制作用,但效果不大。

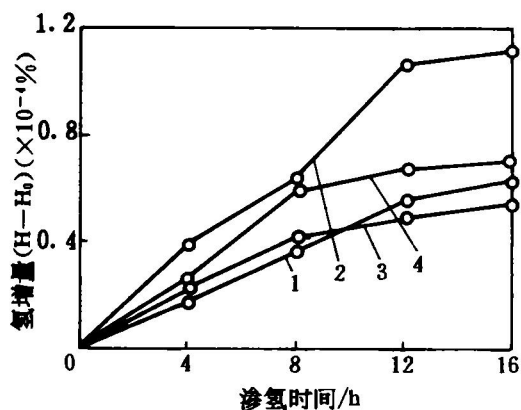


图1 微量Mn、Cu、Ti对AlZnMg合金氢渗入量的影响(H_0 和 H 分别为合金渗氢前后的氢含量)

1—纯AlZnMg; 2—含Mn; 3—含Cu; 4—含Ti

2.2 微量元素对合金预渗氢后应力腐蚀性能的影响

微量元素对合金预渗氢试样应力腐蚀性能的影响如图2和图3所示。由图可知,合金的应力腐蚀寿命(SCL)损失率和截面收缩率(RA)损失率均随渗氢时间的增加而升高,最后达稳定值。三种微量元素均能减轻合金的SCL和RA损失率,其中以Ti的作用最大,Cu次之,Mn的作用最小。

2.3 微量元素对合金显微组织的影响

微量元素Mn、Ti对合金横向晶粒尺寸的影响与它们对AlZnMgCu合金的影响结果^[6]相同,两者都能细化合金晶粒,但Mn的作用比Ti大。Cu的影响与文献[9]的报道相同,对合金的晶粒尺寸没有影响。

图4是微量元素对合金显微组织影响的电

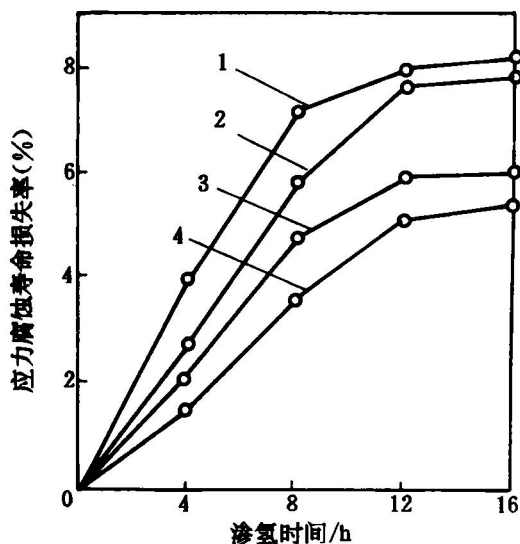


图2 微量元素对合金应力腐蚀寿命损失率 $[(\lg \tau_0 - \lg \tau) / \lg \tau_0 \times 100\%]$ 的影响(τ_0 和 τ 分别为合金渗氢前后的SCL)

1—纯AlZnMg; 2—含Mn; 3—含Cu; 4—含Ti

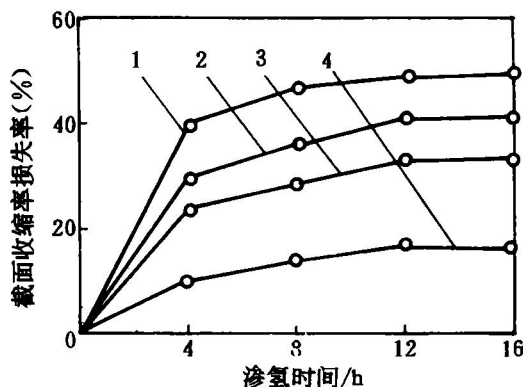


图3 微量元素对合金截面收缩损失率 $[(\psi_0 - \psi) / \psi_0 \times 100\%]$ 的影响(ψ_0 和 ψ 分别为合金渗氢前后的截面收缩率)

1—纯AlZnMg; 2—含Mn; 3—含Cu; 4—含Ti

镜观察结果,表2是经过大量显微组织参数测定后的统计结果。

结果表明,Mn、Cu、Ti均能促进合金基体析出相(MPt)的长大,但Mn使无析出带(PFZ)变窄,使晶界析出相(GBP)变小,而Cu和Ti却使PFZ变宽,GBP变大。

2.4 断口形貌

各合金渗氢前后的应力腐蚀断口如图5所

表2 四种合金显微组织参数的统计结果(nm)			
合金	PFZ	GBP	MPt
No. 1	50	18	3.4
No. 2	48	16	4.0
No. 3	52	21	4.1
No. 4	53	19	3.9

示。纯 AlZnMg 合金未渗氢的断口以穿晶断裂为主,见图 5(a);渗氢后,沿晶断裂比例明显增加,见图 5(b)。含 Mn 合金渗氢前以沿晶断口为主,见图 5(c);但渗氢后则几乎全为沿晶断口,并出现典型的冰糖块状特征,见图 5(d)。含 Ti 合金预渗氢前的断口主要为穿晶和沿晶的混合断口,见图 5(f)。含 Cu 合金渗氢前后的 SCC 断口变化特点与含 Ti 合金基本一样,只是含 Cu 合金预渗氢后断口中的沿晶比例更大些。

3 讨论

综合前述实验结果可知,微量元素 Mn、Ti

能促进氢向合金中的渗入,Cu 却抑制氢的渗入,但 Cu 的作用不那么明显;微量 Mn、Cu、Ti 还能提高合金预渗氢后的应力腐蚀寿命和截面收缩率,其中 Ti 的作用最大,Cu 次之,Mn 的作用最小。这些特点可用微量元素对 AlZnMg 合金组织结构的影响及微量元素与氢原子的交互作用来解释。

3.1 对合金氢渗入量的影响

微量元素 Mn、Cu、Ti 对 AlZnMg 合金氢渗入量的影响可用其对合金晶粒尺寸的影响来说明。在渗氢过程中,氢是优先沿晶界渗入合金内部^[10],Mn、Ti 均能细化合金晶粒,其中 Mn 的细化作用比 Ti 大,故在同一实验条件下,含 Mn 合金的晶界比含 Ti 合金多,故氢渗入量也比含 Ti 合金多。微量元素 Cu 对合金的晶粒尺寸影响较小,故对合金的氢渗入量影响不大。

3.2 对预渗氢合金 SCC 特点的影响

四种合金的 SCL 和 RA 均随渗氢时间的延长而降低(图 2,图 3),这说明预渗氢能够促进

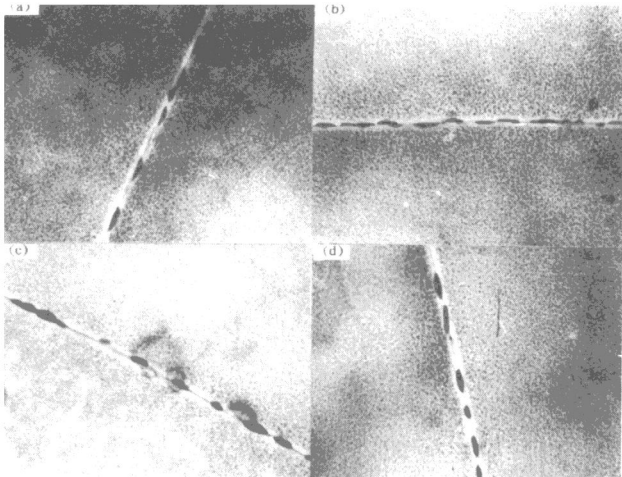


图4 合金的TEM照片,×60 000
(a)—纯合金;(b)—含Mn合金;(c)含Cu合金;(d)含Ti合金

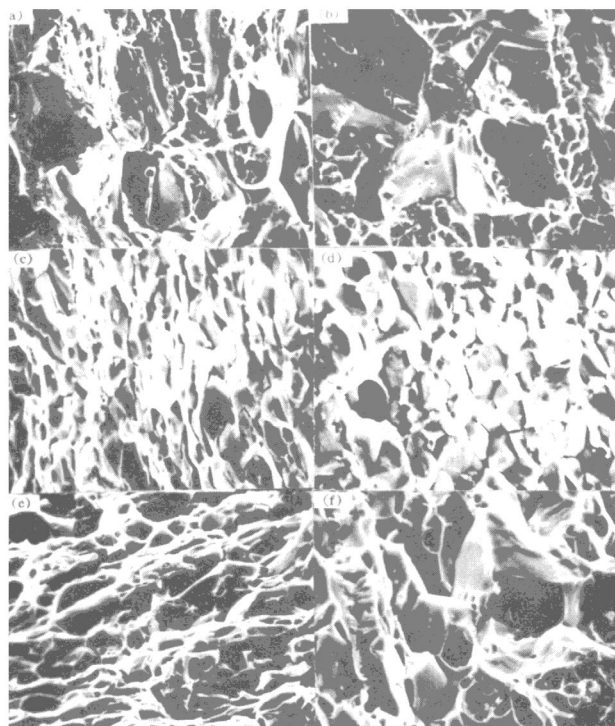


图5 合金渗氢前(a, c, e)后(b, d, f)的SCC断口, $\times 300$

(a)、(b)—纯合金; (c)、(d)—含Mn合金; (e)、(f)—含Ti合金

AlZnMg合金应力腐蚀裂纹的形成和扩展^[1]。由文献[6]可知,氢在相界面上的吸附量(S)与沉淀相的直径立方(L^3)成反比,如果合金晶界的氢含量较高,GBP尺寸较小,氢的富集量 S 易达致脆氢浓度,故沿GBP相界面将优先形成裂纹和扩展。如果渗入的氢固溶在晶粒内部,氢在晶内的应力集中处或某些陷阱中富集,也会使这些地方的原子结合力降低。在应力腐蚀过程中,裂纹容易在这些富氢部位形成,一旦裂纹形成,裂纹尖端存在的应力又会

诱发氢的再富集,这样应力腐蚀裂纹就会迅速扩展。合金中加入的微量元素Mn、Cu、Ti不仅能改变合金的组织结构,而且能同氢发生交互作用,故合金的SCC性能也会发生变化。

微量Mn能促进氢向合金中渗入,同时由于Mn与Al形成共晶反应,易在晶界偏析,Mn与氢的交互作用使晶界的氢含量增高。在应力腐蚀过程中,位错在晶界塞积还会把晶内的氢传输到晶界。另外微量Mn还使PFZ变窄,GBP变小,较窄的PFZ不能缓和塞积在晶界附

近位错的应力集中,同时尺寸小的 GBP 界面上的氢富集易于饱和,所以含 Mn 合金的 SCC 裂纹易于沿晶界形成和扩展,形成典型的沿晶 SCC 断口,含 Mn 合金的应力腐蚀寿命损失和截面收缩率损失比含 Ti、含 Cu 合金的都大。但含 Mn 合金与纯 AlZnMg 合金比较,抗 SCC 能力还略高些,这可能是由于 Mn 细化了晶粒后,使沿晶裂纹扩展途径增长,再加上沿晶分布的含 Mn 相能阻碍裂纹扩展。

微量 Cu 对合金的氢渗入量影响较小,同时 Cu 能使三种组织参数 GBP、MPt 和 PFZ 粗化,宽的 PFZ 能缓和晶界应力集中,尺寸大的 GBP 和 MPt 能降低氢的富集量 S ,因而含 Cu 合金的抗 SCC 能力比含 Mn 合金高。

微量 Ti 的作用与 Cu 基本相同,但由于 Ti 与 Al 形成包晶反应,易发生晶内偏析,而且 Ti 与氢的交互作用较强,晶内的氢陷阱增加,位错扫过陷阱向晶界传输的氢量相应减少,所以 Ti 的抗 SCC 能力比 Cu 高,在 SCC 断口中,含 Cu 合金的沿晶断口比例比含 Ti 合金大。

4 结 论

(1) 微量元素 Mn 和 Ti 能促进氢向 AlZn-Mg 合金中渗入,Cu 对氢的渗入量影响不大。

(2) 微量元素 Mn、Cu 和 Ti 均能提高合金

的 SCC 寿命和截面收缩率,其中 Ti 的作用最大,Cu 次之,Mn 最小。

(3) 预渗氢后,含 Mn 合金具有典型的沿晶 SCC 断口,含 Cu 和含 Ti 合金具有沿晶和穿晶的混合 SCC 断口。

参考文献

- 1 Scamans G M, Alani R, Swann P R. Corros Sci, 1976, 16 (5): 443.
- 2 Hardie D, Holroyd N J H, Parkins P N. Met Sci, 1979, 13 (11): 603.
- 3 Pathania R S, Tromans D. Met Trans, 1981, 12A(4): 607.
- 4 茹红强,林肇琦,赵刚,孙贵经.兵器材料科学与工程, 1989, (6), 32.
- 5 Cordier H. Metall, 1982, 36(1): 33.
- 6 Lin Zhaoqi, Ru Hongqiang, Zhao Gang, Sun Guijing. In: CECRI, India, Proceedings of the 10th inter cong on met corros, Madras, India: CECRI, 1987, 2369.
- 7 Lin Zhaoqi, Ru Hongqiang, Sun Guijing. In: Azou P, Chen Nanping(eds), Proceedings of the 4th inter cong on hydrogen and mater, Beijing, China: ISMCM, France, THU, China, 1988, 910.
- 8 大西忠一,东键司.轻金属,1980,30(5): 263.
- 9 Sarkar B, Marek M, Starke E A. Met Trans, 1981, 12A (11): 1939.
- 10 Viswanadham R K, Sun T S, Green A S. Met Trans, 1980, 11A(1): 85.